

Forschungsberichte
aus dem



**Institut für Werkstofftechnik
Metallische Werkstoffe**

der **U N I K A S S E L
V E R S I T Ä T**

Herausgeber: Prof. Dr.-Ing. T. Niendorf
Prof. Dr.-Ing. B. Scholtes

kassel
university 
press

Band 32

Malte Vollmer

**Thermische Prozessierung & funktionale Charakterisierung
von Fe-Mn-Al-Ni-basierten Formgedächtnislegierungen**

Forschungsberichte
aus dem



**Institut für Werkstofftechnik
Metallische Werkstoffe**

der

**U N I K A S S E L
V E R S I T Ä T**

Herausgeber: Prof. Dr.-Ing. T. Niendorf
Prof. Dr.-Ing. B. Scholtes

Band 32

Malte Vollmer

**Thermische Prozessierung & funktionale Charakterisierung
von Fe-Mn-Al-Ni-basierten Formgedächtnislegierungen**

kassel
university



press

Forschungsberichte aus dem Institut für Werkstofftechnik - Metallische Werkstoffe
der Universität Kassel
Band 32

Herausgeber:

Prof. Dr.-Ing. T. Niendorf
Prof. Dr.-Ing. B. Scholtes
Institut für Werkstofftechnik
Metallische Werkstoffe
Universität Kassel
Mönchebergstr. 3
34109 Kassel



Diese Veröffentlichung – ausgenommen Zitate und anderweitig gekennzeichnete Teile – ist unter der Creative-Commons-Lizenz Namensnennung - Weitergabe unter gleichen Bedingungen International (CC BY-SA 4.0) lizenziert.

 <https://orcid.org/0000-0002-8098-8498> (Malte Vollmer)

Die vorliegende Arbeit wurde vom Fachbereich Maschinenbau der Universität Kassel als Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.) angenommen.

Erster Gutachter: Prof. Dr.-Ing. T. Niendorf, Universität Kassel
Zweiter Gutachter: Prof. Dr.-Ing. H. Biermann, TU Bergakademie Freiberg
Tag der mündlichen Prüfung: 28. Januar 2020

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar

Zugl.: Kassel, Univ., Diss. 2020
ISBN 978-3-7376-0842-8 (print)
ISBN 978-3-7376-0843-5 (e-book)
DOI: <https://dx.doi.org/doi:10.17170/kobra-202007031404>

© 2020, kassel university press, Kassel
<http://kup.uni-kassel.de>

Druck und Verarbeitung: Print Management Logistics Solutions, Kassel
Printed in Germany

Vorwort der Herausgeber

Bei einer zunehmenden Verbreitung elektronischer Medien kommt dem gedruckten Fachbericht auch weiterhin eine große Bedeutung zu. In der vorliegenden Reihe werden deshalb wichtige Forschungsarbeiten präsentiert, die am Institut für Werkstofftechnik – Metallische Werkstoffe der Universität Kassel gewonnen wurden. Das Institut kommt damit auch – neben der Publikationstätigkeit in Fachzeitschriften – seiner Verpflichtung nach, über seine Forschungsaktivitäten Rechenschaft abzulegen und die Resultate der interessierten Öffentlichkeit kenntlich und nutzbar zu machen.

Allen Institutionen, die durch Sach- und Personalmittel die durchgeführten Forschungsarbeiten unterstützen, sei an dieser Stelle verbindlich gedankt.

Kassel, im März 2020

Prof. Dr.-Ing. T. Niendorf und Prof. Dr.-Ing. habil. B. Scholtes

Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde im November 2019 im Fachbereich Maschinenbau der Universität Kassel als Dissertationsschrift eingereicht und ist während meiner Tätigkeit am Institut für Werkstofftechnik der Technischen Universität Bergakademie Freiberg sowie am Institut für Werkstofftechnik der Universität Kassel entstanden. Für die persönliche Unterstützung, die ich während der Entstehung dieser Arbeit erhalten habe, möchte ich mich an dieser Stelle bedanken.

An erster Stelle möchte ich mich herzlich bei meinem persönlichen Förderer und Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Thomas Niendorf bedanken. Durch seine umsichtige Art, seine hilfreichen Anregungen und unseren intensiven fachlichen Austausch ist diese Arbeit erst möglich geworden. Zudem möchte ich mich für die notwendigen wissenschaftlichen Freiräume, die mir gewährt wurden, und die Möglichkeiten, mich mit Wissenschaftlern auf der ganzen Welt auszutauschen, bedanken.

Mein besonderer Dank gilt auch meinem Zweitgutachter, Herrn Prof. Horst Biermann, unter dessen Leitung meine Laufbahn als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg begonnen hat und mit dessen Unterstützung eine Vielzahl der in der Arbeit präsentierten Ergebnisse in einer vertrauensvollen Kooperation entstanden sind.

Bedanken möchte ich mich auch bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Instituts für Werkstofftechnik der Universität Kassel, von denen viele nicht nur Kolleginnen und Kollegen geblieben sind, sondern auch zu Freunden geworden sind. Die vielen gemeinsamen Aktivitäten außerhalb des Instituts und natürlich auch im und am Institut werden mich immer an die schöne und erlebnisreiche Dissertationszeit erinnern.

Einen besonderen Dank möchte ich auch an die Kolleginnen und Kollegen sowie Freunde an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg aussprechen, ohne deren Hilfe einige der im Rahmen dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse nicht zustande gekommen wären. Insbesondere bedanken möchte ich mich bei Frau Dr.-Ing Anja Weidner, Herrn Dr.-Ing. Mario Kriegel, Herrn Dr.-Ing. Stefan Martin und Herrn Alexander Walnsch.

Für die kritische Durchsicht sowie die fachliche Diskussion dieser Arbeit möchte ich mich zudem bei Frau Dr.-Ing Anja Weidner, Herrn Dr.-Ing. Mario Kriegel, Herrn Christian Lauhoff und Herrn Thomas Wegener bedanken.

Zuletzt möchte ich mich bei meiner Frau, meinen Kindern, meinen Eltern und Geschwistern für ihre Unterstützung und ihren Rat bedanken.

Kurzzusammenfassung / Abstract

Auf Grund der niedrigen Legierungskosten und der vergleichsweise guten Verarbeitbarkeit gelten eisenbasierte Formgedächtnislegierungen als aussichtsreiche Kandidaten, um das kommerziell weit verbreitete Ni-Ti in masseintensiven Applikationen zu substituieren und um neue Anwendungsfelder für die Formgedächtnistechnik zu erschließen. Insbesondere die Möglichkeit pseudoelastische Formgedächtnislegierungen als Dämpfungselemente zu verwenden, erweitert das Anwendungsfeld solcher Legierungen um ein Vielfaches und bietet ein enormes Potential für zukünftige Forschungsprojekte. Eine der vielversprechendsten Legierungen auf diesem Gebiet ist Fe-Mn-Al-Ni. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden daher die thermische Prozessierung sowie das funktionale Verhalten von Fe-Mn-Al-Ni-basierten Formgedächtnislegierungen erforscht. Dabei wird zunächst die Mikrostruktur im Hinblick auf Korngröße, Korngrenzen und Ausscheidungsteilchen so modifiziert, dass die Legierung in der Lage ist gute pseudoelastische Eigenschaften aufzuweisen. Anschließend wird das funktionale Verhalten im Hinblick auf den Einfluss von Kornorientierungen und Korngrenzen sowie auf die mehrmalige zyklische Beanspruchung untersucht. Im letzten Teil der Arbeit werden die mikrostrukturellen Charakteristika dann mit den pseudoelastischen Eigenschaften in zwei phänomenologischen Modellen zusammengeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Zugabe von Titan bzw. Chrom einen erheblichen Einfluss auf die einstellbare Korngröße, auf die Abschreckempfindlichkeit sowie auf die Bildung der nanoskaligen Teilchen in der Legierung hat. Insbesondere kleine Mengen Titan erhöhen die Kinetik des sogenannten abnormalen Kornwachstums und senken die Abschreckempfindlichkeit der Legierung, was für die Verarbeitung und die pseudoelastischen Eigenschaften von Vorteil ist. So konnte in quasistatischen Versuchen gezeigt werden, dass die Reversibilität der Umwandlung nicht nur von der Orientierung der einzelnen Körner abhängig ist, sondern funktionale Schädigungen insbesondere durch Spannungskonzentrationen an den Korngrenzen verursacht werden. In funktionalen Ermüdungsversuchen wurde zudem eine ungewöhnliche, scheinbar fortschreitende Degradation beobachtet. Dabei wird die austenitische Phase in bereits umgewandelten Bereichen teilweise so stabilisiert, dass eine martensitische Umwandlung in zuvor nicht umgewandelten Bereichen energetisch begünstigt wird. Mittels Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie konnten elementare Mechanismen der funktionalen Degradation identifiziert werden. Die aus den so gewonnen Erkenntnissen hervorgegangenen phänomenologischen Modelle konnten genutzt werden um die mikrostrukturellen Eigenschaften mit den daraus resultierenden funktionalen Eigenschaften zu verknüpfen.

Due to the low costs of the alloying elements and due to their good processability, iron-based shape memory alloys are considered as promising candidates to substitute the commercially often used Ni-Ti in mass-intensive applications and to open up new application fields for the shape memory technology. In particular, the possibility of using pseudoelastic shape memory alloys as damping elements expands the field of application of such alloys significantly and already opens up new research fields. One of the most promising alloys in this context is Fe-Mn-Al-Ni. Therefore, the thermal processing and the functional behaviour of Fe-Mn-Al-Ni based shape memory alloys is the subject of the present work. First microstructural modifications with regard to grain size, grain boundaries and precipitations are introduced that have been established in order to promote good pseudoelastic properties. Subsequently, the functional properties have been studied to shed light on the influence of grain orientations, grain boundaries and finally cyclic loading. In the final chapter of the thesis, two phenomenological models establish the relationship between microstructural characteristics and pseudoelastic properties.

The results show that the addition of titanium and chromium, respectively, have a considerable influence on the adjustable grain size, on the quenching sensitivity and on the formation of nanoscale precipitates in the alloy system. In particular, small amounts of titanium increase the grain boundary migration rate of the abnormal grain growth and reduce the quenching sensitivity of the alloy. This is beneficial for robust processing and the pseudoelastic properties. Based on quasi-static experiments, this work shows that the reversibility of the transformation is not only dependent on the orientation of the individual grains. Functional degradation is also caused by stress fields prevailing in the vicinity of the grain boundaries. In functional fatigue tests, an unusual, progressive degradation was observed, where the austenitic phase is partially stabilized in such a way that a martensitic transformation is more favourable in previously non transformed regions. By using scanning electron microscopy and transmission electron microscopy, elementary mechanisms of functional degradation were identified in the present work. The resulting phenomenological models were established to connect the microstructural properties with the resulting functional properties of the alloys.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-------|
| Vorwort der Herausgeber | I |
| Vorwort..... | III |
| Kurzzusammenfassung / Abstract | V |
| Inhaltsverzeichnis | VII |
| Publikationsliste | IX |
| Abkürzungsverzeichnis | XI |
| Formelzeichen und Symbole | XIII |
| Abbildungsverzeichnis | XVIII |
| Tabellenverzeichnis | XXXVI |
| 1 Motivation | 1 |
| 2 Theoretische Grundlagen & Stand der Forschung | 5 |
| 2.1 Theoretische Grundlagen zu Formgedächtnislegierungen..... | 5 |
| 2.1.1 Reversible martensitische Festphasenumwandlung | 5 |
| 2.1.2 Thermodynamische Betrachtung der martensitischen Umwandlung..... | 8 |
| 2.1.3 Die Formgedächtniseffekte..... | 12 |
| 2.1.4 Funktionale Ermüdungseigenschaften von Formgedächtnislegierungen | 16 |
| 2.1.5 Korngrenzdesign in Formgedächtnislegierungen | 20 |
| 2.1.6 Abnormales Kornwachstum in Formgedächtnislegierungen | 22 |
| 2.2 Das Fe-Mn-Al-Ni Legierungssystem..... | 28 |
| 2.2.1 Legierungsdesign und thermodynamische Betrachtung..... | 28 |
| 2.2.2 Umwandlungsmodell zwischen α - und γ' -Phase..... | 32 |
| 2.2.3 Einfluss der Kornorientierung auf die martensitische Umwandlung | 33 |
| 2.2.4 Korngrößeneffekte & Abnormales Kornwachstum..... | 37 |
| 2.2.5 Temperaturabhängigkeit der Umwandlung | 39 |
| 2.2.6 Einfluss von kohärenten Ausscheidungen auf das Formgedächtnisverhalten.... | 40 |
| 3 Experimentelle Methoden & Versuchsdurchführung | 44 |
| 3.1 Legierungen | 44 |
| 3.2 Wärmebehandlungsstrategien | 45 |
| 3.3 Mechanische Prüfung | 47 |
| 3.4 Mikrostrukturelle Charakterisierung..... | 48 |

| | | |
|-------|---|--------|
| 3.4.1 | Lichtmikroskopische Charakterisierung | 48 |
| 3.4.2 | Konfokale Laserscanning Mikroskopie & digitale Bildkorrelation..... | 49 |
| 3.4.3 | Rasterelektronenmikroskopie..... | 51 |
| 3.4.4 | Transmissionselektronenmikroskopie | 52 |
| 3.4.5 | Röntgenografische Texturanalyse..... | 52 |
| 3.4.6 | Charakterisierung der β -Ausscheidungen mittels Härteprüfung..... | 53 |
| 3.4.7 | Phasenübergangstemperaturmessung mittels Dilatometrie | 53 |
| 4 | Ergebnisse & Diskussion..... | 54 |
| 4.1 | Mikrostrukturmodifikation mittels Wärmebehandlungen..... | 54 |
| 4.1.1 | Abnormales Kornwachstum..... | 54 |
| 4.1.2 | Abschreckempfindlichkeit | 66 |
| 4.1.3 | Einfluss der β -Ausscheidungen..... | 72 |
| 4.2 | Funktionale Charakterisierung | 75 |
| 4.2.1 | Quasistatische Charakterisierung | 76 |
| 4.2.2 | Funktionale Ermüdung..... | 89 |
| 4.2.3 | Skalenübergreifende Schädigungsmodelle | 101 |
| 5 | Zusammenfassung und Ausblick..... | 107 |
| 6 | Literatur | 114 |
| | Anhang..... | XXXVII |

Publikationsliste

Publikationen in Zeitschriften mit wissenschaftlicher Qualitätssicherung:

1. **M. Vollmer**, D. Baunack, D. Janoschka, T. Niendorf, Induction Butt Welding Followed by Abnormal Grain Growth: A Promising Route for Joining of Fe–Mn–Al–Ni Tubes, *Shap. Mem. Superelasticity* 5 (2020) 489
2. W. Abuzaaid, Y. Wu, R. Sidharth, F. Brenne, S. Alkan, **M. Vollmer**, P. Krooß, T. Niendorf, H. Sehitoglu; FeMnNiAl Iron-Based Shape Memory Alloy: Promises and Challenges, *Shape Memory Superelasticity* 1 (2019) C4-199
3. M. Popa, B. Pricop, R.-I. Comaneci, G. Gurau, **M. Vollmer**, P. Krooß, T. Niendorf, L.-G. Bujoreanu; Processing effects on tensile superelastic behaviour of Fe_{43.5}Mn₃₄Al_{15±x}Ni_{7.5±x} shape memory alloys; *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 591 (2019) 12026.
4. **M. Vollmer**, T. Arold, M.J. Kriegel, V. Klemm, S. Degener, J. Freudenberger, T. Niendorf; Promoting abnormal grain growth in Fe-based shape memory alloys through compositional adjustments; *Nature communications* 10 (2019).
5. **M. Vollmer**, M.J. Kriegel, A. Walnsch, V. Klemm, A. Leineweber, T. Niendorf; On the microstructural and functional stability of Fe-Mn-Al-Ni at ambient and elevated temperatures; *Scripta Materialia* 162 (2019) 442–446.
6. C. Lauhoff, **M. Vollmer**, P. Krooß, I. Kireeva, Y.I. Chumlyakov, T. Niendorf; Pathways Towards Grain Boundary Engineering for Improved Structural Performance in Polycrystalline Co–Ni–Ga Shape Memory Alloys; *Shape Memory Superelasticity* 378 (2018).
7. **M. Vollmer**, M.J. Kriegel, P. Krooß, S. Martin, V. Klemm, A. Weidner, Y. Chumlyakov, H. Biermann, D. Rafaja, T. Niendorf; Cyclic Degradation Behavior of <001>-Oriented Fe–Mn–Al–Ni Single Crystals in Tension; *Shape Memory Superelasticity* 3 (2017) 335–346.
8. **M. Vollmer**, G. Mienert, M. Fehlbier, S. Böhm, T. Niendorf; Induktionsunterstütztes Laserstrahlschweißen von Gusseisenwerkstoffen – Mikrostruktur und mechanisch-technologische Eigenschaften; *Schweissen und Schneiden* 69 (2017) 120 – 124.

9. **M. Vollmer**, P. Krooß, I. Karaman, T. Niendorf; On the effect of titanium on quenching sensitivity and pseudoelastic response in Fe-Mn-Al-Ni-base shape memory alloy; *Scripta Materialia* 126 (2017) 20–23.
10. P. Krooß, J. Günther, L. Halbauer, **M. Vollmer**, A. Buchwalder, R. Zenker, H. Biermann, T. Niendorf; Electron beam welding of Fe–Mn–Al–Ni shape memory alloy; *Functional Material Letters* 10 (2017) 1750043.
11. T. Niendorf, F. Brenne, P. Krooß, **M. Vollmer**, J. Günther, D. Schwarze, H. Biermann; Microstructural Evolution and Functional Properties of Fe-Mn-Al-Ni Shape Memory Alloy Processed by Selective Laser Melting; *Metallurgical and Materials Transactions A* 47 (2016) 2569–2573.
12. L.W. Tseng, J. Ma, **M. Vollmer**, P. Krooß, T. Niendorf, I. Karaman; Effect of grain size on the superelastic response of a FeMnAlNi polycrystalline shape memory alloy; *Scripta Materialia* 125 (2016) 68–72.
13. **M. Vollmer**, P. Krooß, M.J. Kriegel, V. Klemm, C. Somsen, H. Ozcan, I. Karaman, A. Weidner, D. Rafaja, H. Biermann, T. Niendorf; Cyclic degradation in bamboo-like Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloys – The role of grain orientation; *Scripta Materialia* 114 (2016) 156–160.
14. **M. Vollmer**, C. Segel, P. Krooß, J. Günther, L.W. Tseng, I. Karaman, A. Weidner, H. Biermann, T. Niendorf; On the effect of gamma phase formation on the pseudoelastic performance of polycrystalline Fe–Mn–Al–Ni shape memory alloys; *Scripta Materialia* 108 (2015) 23–26.
15. **M. Vollmer**, P. Krooß, C. Segel, A. Weidner, A. Paulsen, J. Frenzel, M. Schaper, G. Eggeler, H.J. Maier, T. Niendorf; Damage evolution in pseudoelastic polycrystalline Co–Ni–Ga high-temperature shape memory alloys; *Journal of Alloys and Compounds* 633 (2015) 288–295.
16. S. Leuders, **M. Vollmer**, F. Brenne, T. Tröster, T. Niendorf, Fatigue Strength Prediction for Titanium Alloy TiAl6V4 Manufactured by Selective Laser Melting; *Metallurgical and Materials Transactions A* 46 (2015) 3816–3823.

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|-----------|---|
| AGG | Abnormales Kornwachstum (von engl. <i>abnormal grain growth</i>) |
| BF-TEM | Hellfeld Transmissionselektronenmikroskopie (von engl. <i>bright field transmission electron microscopy</i>) |
| BSE | Rückstreuelektronen (von engl. <i>backscatter electrons</i>) |
| CALPHAD | Berechnung der Phasendiagramme (von engl. <i>Calculation of Phase Diagrams</i>) |
| CC | Clausius-Clapeyron |
| CI | Konfidenzintervall (von engl. <i>confidence interval</i>) |
| CLSM | Konfokal Laserscanning Mikroskop (von engl. <i>confocal laser scanning microscope</i>) |
| CVP | Korrespondierendes Variantenpaar (von engl. <i>correspondent variant pair</i>) |
| DIC | Digitale Bildkorrelation (von engl. <i>digital image correlation</i>) |
| EBSD | Elektronenrückstreubeugung (von engl. <i>electron backscatter diffraction</i>) |
| EDX / EDS | Energiedispersive Röntgenspektroskopie (von engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>) |
| FFT | Schnelle Fourier-Transformation (von engl. <i>fast Fourier transformation</i>) |
| FGL | Formgedächtnislegierung |
| FIB | Fokussierter Ionenstrahl (von engl. <i>focused ion beam</i>) |
| GBMR | Wachstumsrate der Körner (von engl. <i>grain boundary migration rate</i>) |
| GROD | Abweichung von der Referenzkornorientierung (von engl. <i>grain reference orientation deviation</i>) |
| HAADF | Hochwinkel-Dunkelfeld (von engl. <i>high-angle annular dark-field</i>) |

| | |
|-------|--|
| HRTEM | Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (von engl. <i>high-resolution transmission electron microscopy</i>) |
| HV | Härte Vickers |
| IPF | Inverse Polfigur (von engl. <i>inverse pole figure</i>) |
| IQ | Bildqualität (von engl. <i>image quality</i>) |
| IST | Dehnungssteigerungsversuch (von engl. <i>incremental strain test</i>) |
| kfz | Kubisch-flächenzentriert |
| krz | Kubisch-raumzentriert |
| LD | Lastrichtung (von engl. <i>loading direction</i>) |
| LDT | Gitterverformungstheorie (von engl. <i>lattice deformation theory</i>) |
| LDZ | Zone niedriger Subkomstrukturdichte (von engl. <i>low density zone</i>) |
| REM | Rasterelektronenmikroskop |
| RSSF | Schubspannungsfaktor (von engl. <i>resolved shear stress factor</i>) |
| RT | Raumtemperatur |
| SAED | Elektronenbeugung eines ausgewählten Bereichs (von engl. <i>selected area electron diffraction</i>) |
| SE | Sekundärelektronen |
| SIM | Spannungsinduzierter Martensit (von engl. <i>stress induced martensite</i>) |
| STEM | Rastertransmissionselektronenmikroskopie (von engl. <i>scanning transmission electron microscopy</i>) |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskopie (von engl. <i>transmission electron microscopy</i>) |
| trz | Tetragonal-raumzentriert |

Formelzeichen und Symbole

| | |
|---------------|--|
| A | Querschnittsfläche Anisotropiefaktor nach Zener |
| A_f | Austenitendtemperatur |
| A_s | Austenitstarttemperatur |
| b | Vektor der makroskopischen Umwandlungsscherung |
| \vec{b} | Burgers Vektor |
| c | Dimensions- und radienabhängige Konstante |
| c_a | Dimensions- und radienabhängige Konstante (abnormal wachsendes Korn) |
| c_n | Dimensions- und radienabhängige Konstante (normale Körner) |
| c_s | Dimensions- und radienabhängige Konstante (Subkörner) |
| D_{KG} | Diffusionskoeffizienten der Korngrenze |
| E | Elastizitätsmodul |
| e | Kristallographischer Richtungsvektor |
| F | Kraft |
| G | Gibbs Energie Schubmodul |
| G^* | Gibbs Energie bei äußerer Belastung |
| G_A^* | Gibbs Energie der austenitischen Phase bei äußerer Belastung |
| G_M^* | Gibbs Energie der martensitischen Phase bei äußerer Belastung |
| G_A | Gibbs Energie der austenitischen Phase |
| G_M | Gibbs Energie der martensitischen Phase |
| G_{mag} | Magnetischer Anteil der Gibbs Energie |
| $G_{non-mag}$ | Nicht magnetischer Anteil der Gibbs Energie |

| | |
|---------------------------|--|
| G^α | Gibbs Energie der α Phase |
| G^γ | Gibbs Energie der γ Phase |
| \vec{g} | Beugungsvektor |
| H | Enthalpie |
| H^* | Enthalpie bei äußerer Belastung |
| H_A | Enthalpie der austenitischen Phase |
| H_M | Enthalpie der martensitischen Phase |
| $h_{n \times 0.02^\circ}$ | Relative Häufigkeit des Winkels $n \times 0.02^\circ$ ($0 \leq n \leq 250$) |
| l | Kristalllänge |
| \bar{l} | Durchschnittslänge der Körner |
| M_D | Grenztemperatur ab der die plastische Verformung des Austenits vor der martensitischen Umwandlung eintritt |
| M_f | Martensitendtemperatur |
| M_h | Korngrenzmobilität |
| M_s | Martensitstarttemperatur |
| m | Normalenvektor der Habitusebene |
| n | Stoffmenge Anzahl verwendeter Gitter Anzahl Winkelschritte |
| P_i | Einer bestimmten Phase zugeordnete Punkte |
| P_P | Durchschnittlicher Volumenanteil einer Phase |
| P_T | Punkte pro Gitter |
| p | Druck |
| p_{KG} | Mechanische Spannung auf die Korngrenze |

| | |
|--------------------------|--|
| R | Gaskonstante |
| $R_{\text{e-Austenit}}$ | Elastische Streckgrenze (Austenit) |
| $R_{\text{e-Martensit}}$ | Elastische Streckgrenze des (Martensit) |
| r | Kornradius |
| r_{3D} | Durchschnittsradius der Körner |
| r_a | Radius (abnormal wachsendes Korn) |
| r_n | Durchschnittlicher Kornradius (normale Körner) |
| r_s | Durchschnittlicher Kornradius (Subkörner) |
| S | Entropie |
| S_A | Entropie der austenitischen Phase |
| S_M | Entropie der martensitischen Phase |
| s | Standardabweichung |
| T | Temperatur |
| T_0 | Gleichgewichtstemperatur |
| T_C^α | Curie-Temperatur der alpha Phase |
| U | Innere Energie |
| V | Volumen |
| V_{KG} | Überschrittenes Korngrenzvolumen |
| V_m | Molare Volumen |
| γ | Spezifische Korngrenzenergie |
| γ_h | Spezifische Korngrenzenergie (normale Körner) |
| γ_s | Spezifische Korngrenzenergie (Subkörner) |

| | |
|--------------------------------|--|
| δ | Dicke der Korngrenze |
| ΔG_{AGG} | Änderung der Gibbs Energie durch das abnormale Kornwachstum |
| ΔG_h | Änderung der Gibbs Energie (durch normale Körner aufgebracht Anteil) |
| ΔG_{KG} | Änderung der Gibbs Energie während des Kornwachstums |
| ΔG_s | Änderung der Gibbs Energie (durch Subkörner aufgebracht Anteil) |
| $\Delta G^{\alpha/\gamma}$ | Differenz der Gibbs Energie zwischen γ und α Phase |
| $\Delta l^{A \rightarrow M}$ | Umwandlungsbedingte Längenänderung |
| $\Delta S_m^{A \rightarrow M}$ | Differenz der molaren Standardentropie zwischen Austenit und Martensit |
| ΔT_h | Temperaturdifferenz für die martensitische Umwandlung |
| ΔT_s | Temperaturdifferenz für die austenitische Umwandlung |
| $\Delta \sigma_H$ | Breite der Spannungshysterese |
| ϵ_{irr} | Irreversible Dehnung |
| ϵ_{th} | Maximale theoretische Umwandlungsdehnung |
| ϵ^{trans} | Umwandlungsdehnung |
| 2θ | Röntgenografischer Beugungswinkel |
| θ_h | Missorientierung Großwinkelkorngrenze |
| $\theta_n \times 0.02^\circ$ | Missorientierungswinkel $n \times 0.02^\circ$ ($0 \leq n \leq 250$) |
| θ_s | Durchschnittliche Missorientierung der Subkornstrukturen |
| ν | Poissonzahl |
| ΣL | Kumulierte Länge der Liniensegmente |
| ΣN | Kumuliert Anzahl der Körner für alle Liniensegmente |
| σ_{Af} | Endspannung der austenitischen Rückumwandlung |

| | |
|------------------------|---|
| σ_{As} | Kritische Spannung der austenitischen Rückumwandlung |
| σ_{crit} | Kritische Spannung der martensitischen Hinumwandlung |
| $\sigma_{crit(local)}$ | Lokale kritische Spannung der martensitischen Hinumwandlung |
| σ_D | Lokale Schädigungsspannung |
| σ_f | Endspannung der Martensitentzwilligung |
| σ_{local} | Lokaler Spannungszustand |
| σ_{Mf} | Endspannung der martensitischen Hinumwandlung |
| σ_{nom} | Nominelle aufgebrachte Spannung |
| σ_s | Startspannung der Martensitentzwilligung |
| φ | Kippwinkel |
| ψ | Azimutwinkel |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|----------------------|---|----|
| Abbildung 2-1 | Schematische Darstellung der Akkommodation der martensitischen Formänderung durch Gleiten und durch Zwillingsbildung (in Anlehnung an [8]). | 6 |
| Abbildung 2-2 | Veranschaulichung der martensitischen Umwandlungshysterese einer nicht thermoelastischen und einer thermoelastischen Umwandlung [80]. Änderung des elektrischen Widerstands über die Temperatur während des Aufheizens und Abkühlens einer Fe-Ni- und einer Au-Cd-Legierung. | 7 |
| Abbildung 2-3 | Schematische Darstellung der Austenit – Martensit Grenzfläche zur Abgrenzung der Begriffe Zwillinge, Martensitvarianten und Habitusebene [3]. | 8 |
| Abbildung 2-4 | Schematische Darstellung der Gibbs Energie der austenitischen und martensitischen Phase in Abhängigkeit der Temperatur (in Anlehnung an [9]). | 9 |
| Abbildung 2-5 | Schematisches Spannung-Temperatur-Phasendiagramm für Formgedächtnislegierungen (in Anlehnung an [3,8,9]). | 12 |
| Abbildung 2-6 | Schematisches Spannung-Dehnung-Temperatur-Diagramm zur Veranschaulichung des Einwegeffekts. | 13 |
| Abbildung 2-7 | Schematisches Spannung-Dehnung-Temperatur-Diagramm zur Veranschaulichung des extrinsischen Zweivegeffekts. | 14 |
| Abbildung 2-8 | Schematisches Spannung-Dehnung-Temperatur-Diagramm zur Veranschaulichung der Pseudoelastizität. | 15 |
| Abbildung 2-9 | Zur Definition der Kenngrößen der funktionalen Ermüdung (in Anlehnung an [88,89]). Dargestellt sind die aufgebrauchte Dehnung $\varepsilon_{\text{appl}}$, die elastische Dehnung ε_{el} , die irreversible Dehnung ε_{irr} , die kritische Umwandlungsspannung σ_{crit} und die Breite der Spannungshysterese bei 2% Dehnung $\Delta\sigma_{\text{H}}$ | 17 |

- Abbildung 2-10 Spannung-Dehnung-Diagramme einer bei RT getesteten Ni-Ti Probe mit 50,5 at.-% Nickel für N = 1, 10, 20, 50 und 100 Zyklen [90].** Die Drahtprobe wurde zuvor bei 1000°C für 1h lösungsgeglüht und anschließend im Ofen abgekühlt..... 17
- Abbildung 2-11 Schematische Darstellung möglicher Interaktionen zwischen Ti_3Ni_4 -Teilchen und Matrix in einer nickelreichen Ni-Ti-FGL [106].**..... 18
- Abbildung 2-12 Schematische Darstellung verschiedenener Korngrenzstrukturen [125].** (a) Polykristalline Struktur, (b) Bambusstruktur und (c) säulenartige Struktur..... 21
- Abbildung 2-13 Schematische Darstellung der stetigen und unstetigen Kornvergrößerung [83].** Häufigkeitsverteilung der Körner über den Korndurchmesser D bei (a) stetigem und (b) unstetigem Kornwachstum für unterschiedliche Zeitpunkte t der Wärmebehandlung 22
- Abbildung 2-14 Schematische Darstellung des Zeit-Temperaturverlaufs eines AGG Wärmebehandlungszyklus.** Die Gefügeaufnahmen zeigen exemplarisch (a) die Korngröße am Ende der ersten Haltezeit, (b) die Mikrostruktur im Zweiphasengebiet sowie (c) eine Darstellung der Abweichung von der Referenzkornorientierung (GROD, von engl. Grain Reference Orientation Deviation) in der Matrix. In (d) sind die Subkornstrukturen direkt nach dem Aufheizen ins Einphasengebiet gezeigt und in (e) ein abnormal gewachsenes Korn. 24
- Abbildung 2-15 Schematische Darstellung des zellenbasierten Modells zur Beschreibung des AGG basierend auf energetischen Betrachtungen (in Anlehnung an [157]).** 26
- Abbildung 2-16 Thermodynamische Analyse des Fe-Mn-Al Systems mittels CALPHAD Methode [68].** Die durchgezogenen Linien zeigen die T_0 -Temperaturen zwischen α und γ für verschiedene Mangangehalte aufgetragen über den Aluminiumgehalt. Die Strichpunktlinien zeigen die Curie-Temperaturen T_c für ebendiese Legierungen über den Aluminiumgehalt. 29

- Abbildung 2-17** Differenz der freien Gibbs Energie zwischen α - und γ -Phase von reinem Eisen als Funktion der Temperatur unter Betrachtung der magnetischen und nicht magnetischen Anteile (in Anlehnung an [162]). Die gestrichelten Linien markieren die Übergänge zwischen den Phasen.30
- Abbildung 2-18** Per CALPHAD Methode kalkulierte Differenzen der Gibbs Energie zwischen α - und γ -Phase mit und ohne magnetischen Anteil für (a) reines Eisen, (b) Fe-20Mn-10Al- und (c) Fe-36Mn-15Al [161]..... 31
- Abbildung 2-19** Isothermer Schnitt des Fe-Mn-Al Phasendiagramms bei 1200°C [161]. Die gestrichelten Linien zeigen aus Experimenten abgeschätzte Curie-Temperaturen der α -Phase T_c^α . Der blau hervorgehobene Bereich markiert die Zusammensetzungen, bei denen im Fe-Mn-Al System eine martensitische Umwandlung zwischen α - und γ' -Phase beobachtet wurde. 31
- Abbildung 2-20** Schematische Darstellung der Kurdjumov-Sachs Orientierungsbeziehung [163]..... 32
- Abbildung 2-21** Schematische Darstellung zur Definition des Normalenvektors der Habitusebene und des Vektors der makroskopischen Umwandlungsscherung b [166]..... 33
- Abbildung 2-22** Inverse Polfiguren der RSSFs von Fe-Mn-Al-Ni unter (a) Zugbeanspruchung und (b) Druckbeanspruchung [167]..... 34
- Abbildung 2-23** Darstellung der theoretischen Umwandlungsdehnungen von Fe-Mn-Al-Ni für verschiedene Kristallorientierungen [71,170]. Die inversen Polfiguren zeigen die Umwandlungsdehnungen unter Zugbeanspruchung (a) im verzwilligtem Zustand und (b) im entzwilligtem Zustand sowie unter Druckbeanspruchung (c) im verzwilligtem Zustand und (d) im entzwilligtem Zustand. 35

- Abbildung 2-24** ISTs und reversible Dehnungen der einzelnen Belastungszyklen von $\langle 001 \rangle$ -orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Einkristallen unter (a) Zugbeanspruchung und (b) Druckbeanspruchung [73]. Die Proben wurden bei 1200°C für 1h lösungsgeglüht, in Wasser abgeschreckt und anschließend für 15 min bei 200°C ausgelagert.36
- Abbildung 2-25** Post mortem TEM-Untersuchungen an $\langle 001 \rangle$ -orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Einkristallen (a) nach einem IST unter Druckbeanspruchung und (b),(c) nach einem Zugversuch bis 8 % Dehnung [73]. (a) Hochauflösendes TEM Bild von Nanozwillingen im spannungsinduziertem Martensit. Hellfeld Aufnahmen von (b) parallelen Versetzungen an α/γ' -Phasengrenze und (c) haarnadelartigen Versetzungen in der Umgebung des Martensits.37
- Abbildung 2-26** Darstellung der Reversibilität von Fe-Mn-Al-Ni als Funktion der relativen Korngröße [68].38
- Abbildung 2-27** Maximale und durchschnittliche Korngröße der α -Phase nach einem Wärmebehandlungszyklus als Funktion der Haltetemperatur im $\alpha+\gamma$ Zweiphasengebiet [77]. Die Fe-Mn-Al-Ni Proben wurden bei 1200°C für 15 min im Einphasengebiet gehalten mit 10 K/min ins Zweiphasengebiet abgekühlt, dort für 15 min gehalten und anschliessend mit 10 K/min auf 1200°C aufgeheizt, 60 min gehalten und in kaltem Wasser abgeschreckt.39
- Abbildung 2-28** Vergleich der kritischen Umwandlungsspannung als Funktion der Temperatur von verschiedenen Formgedächtnislegierungen [68]. In rot sind die Messpunkte und Regressionsgeraden von polykristallinen Fe-Mn-Al-Ni Proben, die bei 200°C für 6 h bzw. 24 h ausgelagert wurden, dargestellt. Als Vergleichswerte wurden Daten von polykristallinen Ni-Ti, Fe-Ni-Co-Al-Ta-B, Cu-Al-Mn, Ti-Nb und Co-Ni-Al Proben sowie von einkristallinen Co-Ni-Ga Proben gezeigt.40
- Abbildung 2-29** Atomkonzentration der Elemente Fe, Mn, Al, Ni im Bereich der Grenzfläche zwischen β -Ausscheidung und α -Matrix in einem für 1 h bei 200°C ausgelagerten Zustand [133].42

- Abbildung 2-30** **ISTs verschieden ausgelagerter {001}-Einkristalle (a)-(c) und dazugehörige Darstellung der β -Ausscheidungen als Rekonstruktion der Atomsondenmessungen (d)-(f) [133].** (a) & (d) 200°C 1 h, (b) & (e) 200°C 3 h und (c) & (f) 300°C 1 h. In den Atomsondenmessungen sind nickelreiche Gebiete grün gefärbt und eisenreiche Gebiete rot. 43
- Abbildung 3-1** **Abmessungen der verwendeten Zug- und Druckproben.** (a) Zugproben mit 12 mm Messlänge (Variante 1) und 18 mm Messlänge (Variante 2). (b) Druckprobengeometrie. 45
- Abbildung 3-2** **Schematische Darstellung der genutzten Wärmebehandlungsstrategien (teilweise aus [179]).** (a) Zyklische Wärmebehandlungen genutzt zur Förderung des abnormalen Kornwachstums, (b) Wärmebehandlungen zur Untersuchung der Zweitphase, (c) Wärmebehandlungen zur Untersuchung der Subkornstrukturen, (d) Zweistufige zyklische Wärmebehandlung genutzt zur Förderung des abnormalen Kornwachstums, (e) Wärmebehandlung zur Untersuchung der Abschreckempfindlichkeit sowie (f) & (g) Wärmebehandlungen zum Lösungsglühen bzw. homogenisieren. 46
- Abbildung 4-1** **Pseudoelastisches Verhalten von Fe-Mn-Al-Ni-Zugproben mit unterschiedlichen Korngrößen [179].** Spannung-Dehnung-Kurven einer (a) bei 1225°C für 4 h lösungsgeglühten Probe (vgl. Abbildung 3-2 (f), Abschrecktemperatur 80°C) und (b) einer vierfach zyklisch wärmebehandelten Probe (vgl. Abbildung 3-2 (a), Abschrecktemperatur 80°C). (c) und (d) zeigen die zugehörigen EBSD Orientierungsdarstellungen für die LD. Beide Proben wurden vor den Tests bei 200°C für 3 h ausgelagert. 55

- Abbildung 4-2 Abnormales Kornwachstumsverhalten von Fe-Mn-Al-Ni-X (X = Ti, Cr) [179].** Lichtmikroskopische Aufnahmen der charakteristischen Gefüge von (a) Fe-Mn-Al-Ni, (b) Fe-Mn-Al-Ni-Ti und (c) Fe-Mn-Al-Ni-Cr nach einem Wärmebehandlungszyklus (1 CHT) mit hervorgehobenen Korngrenzen. Durchschnittlicher Korndurchmesser (d) und maximaler Korndurchmesser (e) nach einer Lösungsglühbehandlung bei 1225°C für 1 h (vgl. Abbildung 3-2 (f)) und nach einem Wärmebehandlungszyklus (vgl. Abbildung 3-2 (a)). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung....56
- Abbildung 4-3 Volumenanteil und Mikrostruktur der γ -Phase im Zweiphasengebiet von Fe-Mn-Al-Ni-X (X = Ti, Cr) [179].** (a) Anteil der γ -Phase bei verschiedenen Haltetemperaturen im Zweiphasengebiet (Details zu den Wärmebehandlungen in Abbildung 3-2 (b)). (b) Dilatometerabkühlkurven mit hervorgehobenen Übergangstemperaturen zwischen Ein- und Zweiphasengebiet. (c), (d) und (e) zeigen charakteristische lichtmikroskopische Aufnahmen von Fe-Mn-Al-Ni, Fe-Mn-Al-Ni-Ti und Fe-Mn-Al-Ni-Cr nach der Wärmebehandlung aus (a) mit einer Haltetemperatur von 900°C im Zweiphasengebiet. Fehlerbalken in (a) zeigen die 95 % Konfidenzintervalle der untersuchten Zustände.....58
- Abbildung 4-4 Darstellung der GROD der α -Phase von Fe-Mn-Al-Ni-X (X = Ti, Cr) [179].** (a) Fe-Mn-Al-Ni (b) Fe-Mn-Al-Ni-Ti und (c) Fe-Mn-Al-Ni-Cr. Die Wärmebehandlung ist in Abbildung 3-2 (b) dargestellt. Die Temperatur im Zweiphasengebiet betrug 900°C.....59
- Abbildung 4-5 Mikrostruktur von Fe-Mn-Al-Ni-X (X = Ti, Cr) nach einem Wärmebehandlungszyklus ohne Haltezeit im Einphasengebiet [179].** In Fe-Mn-Al-Ni (a) und Fe-Mn-Al-Ni-Ti (b) sind die Korngrenzen der abnormal gewachsenen Körner rot hervorgehoben und die Wachstumsrichtung der Körner mit roten Pfeilen angedeutet. In Fe-Mn-Al-Ni-Cr (c) wurden keine abnormal gewachsenen Körner beobachtet. Die Wärmebehandlung ist in Abbildung 3-2 (c) dargestellt.....60

- Abbildung 4-6 Häufigkeitsverteilung der Missorientierungen von Fe-Mn-Al-Ni-X (X = Ti, Cr) und charakteristische IQ Darstellungen der Subkornstrukturen [179].** Die relative Häufigkeit über den Missorientierungswinkel ist in (a) für die verschiedenen Legierungszusammensetzungen dargestellt. In den IQ Darstellungen werden die Subkornstrukturen durch die blau gepunkteten Linien für (b) Fe-Mn-Al-Ni, für (c) Fe-Mn-Al-Ni-Ti und für (d) Fe-Mn-Al-Ni-Cr hervorgehoben. Details zur Wärmebehandlung sind in Abbildung 3-2 (c) dargestellt. 61
- Abbildung 4-7 Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur von Fe-Mn-Al-Ni-Cr nach einem Wärmebehandlungszklus ohne Haltezeit im Einphasengebiet [179].** Bereiche höherer Subkornstrukturdichten sind durch rot gestrichelte Linien hervorgehoben. Details zur Wärmebehandlung finden sich in Abbildung 3-2 (c). 63
- Abbildung 4-8 Abnormales Kornwachstum in einem 300 mm langen Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Stab [179].** (a) Übersichtsaufnahme des 300 mm langen Fe-Mn-Al-Ni-Ti Stabs mit einem Durchmesser von 6,3 mm nach der in Abbildung 3-2 (d) gezeigten Wärmebehandlungsprozedur. (b) Lichtmikroskopische Aufnahme mit einer durch eine rot gestrichelte Linie hervorgehobenen Korngrenze. Die roten Kästchen markieren die Bereiche, in denen die mit A, B und C gekennzeichneten (211)-Polfiguren ermittelt wurden. Die Pole des rechten Kornes sind mit roten Kreisen hervorgehoben, die des linken Kornes mit grünen Kreisen. Die Legende bezieht sich auf die gemessene Intensität in den einzelnen Punkten der Polfiguren. 65

- Abbildung 4-9 Charakteristische Riss- und Martensitentstehung in Fe-Mn-Al-Ni durch Abschrecken in kaltem Wasser nach einer zyklischen Wärmebehandlung (teilweise aus [176]).** (a) SE-Übersichtsaufnahme eines durch das Abschrecken entstandenen Risses mit IPF des hervorgehobenen Bereichs (b). Orientierungen sind für die LD dargestellt. In (c) ist die SE-Aufnahme einer charakteristischen Bruchfläche einer interkristallinen Schädigung dargestellt. Nach dem Abschrecken teilweise vorhandene martensitische Strukturen sind in der lichtmikroskopischen Aufnahme in (d) zu sehen. Die Wärmebehandlungsprozedur ist in Abbildung 3-2 (a) zu sehen: a – c) 4 Zyklen d) 3 Zyklen. Temperatur im Einphasengebiet lag bei 1200°C. 66
- Abbildung 4-10 Bildung der γ -Phase in Fe-Mn-Al-Ni in Folge langsamen Abkühlens aus dem Einphasengebiet [176].** (a) Lichtmikroskopische Aufnahme der angeätzten Oberfläche. (b) Repräsentative EBSD-Phasendarstellung mit dazugehörigen EDX-Messungen der einzelnen Elemente (c)-(f). (g) SE-Aufnahme, die einen Bereich mit nadelförmigen Ausscheidungen (weißer Pfeil) im Korninneren zeigt. Die Wärmebehandlungsprozedur ist in Abbildung 3-2 (e) dargestellt. 68
- Abbildung 4-11 TEM-Untersuchungen an nadel- bzw. plattenförmig erscheinenden Ausscheidungen.** (a) STEM-Übersichtsaufnahme. (b) HAADF-Detailaufnahme einer Ausscheidung mit dazugehörigen Darstellungen der EDX-Messungen für Eisen (c), Mangan (d), Aluminium (e) und Nickel (f). 69
- Abbildung 4-12 Bambusartige Kornstruktur in Fe-Mn-Al-Ni nach einer zyklischen Wärmebehandlung und anschließendem Abschrecken in 80°C warmen Wasser [176].** (a) EBSD-Orientierungsdarstellung für die LD. (b)-(e) SE-Aufnahmen der in (a) hervorgehobenen Korngrenzen, die die Bildung der γ -Phase auf den Korngrenzen zeigen. Die Wärmebehandlungsprozedur ist in Abbildung 3-2 (a) dargestellt (vier Zyklen – obere Temperatur 1200°C). 70

- Abbildung 4-13 Mikrostruktur und mechanisches Verhalten von an Luft aus dem Einphasengebiet abgekühlten Fe-Mn-Al-Ni-Cr und Fe-Mn-Al-Ni-Ti Proben (teilweise aus [177]).** Lichtmikroskopische Aufnahmen von (a) Fe-Mn-Al-Ni-Cr und (b) Fe-Mn-Al-Ni-Ti nach einer Wärmebehandlung bei 1225°C für 1 h und anschließendem Abkühlen an der Luft. Das eingefügte Bild in (b) zeigt eine vergrößerte BSE-Aufnahme einer Korngrenze. (c) zeigt die Spannung-Dehnung-Kurve einer Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Probe mit Bambusstruktur sowie eine lichtmikroskopische Aufnahme zweier durch eine Korngrenze getrennte Körner nach dem Versuch. Die Wärmebehandlungsprozedur für (c) ist in Abbildung 3-2 (a) dargestellt. Die obere Temperatur betrug 1225°C bei drei Wärmebehandlungszyklen. Die Probe wurde an der Luft abgekühlt. 72
- Abbildung 4-14 Zur Charakterisierung der β -Ausscheidungen in Fe-Mn-Al-Ni [190].** (a) Vickers Härte HV1 über die Auslagerungszeit bei einer Auslagerungstemperatur von 200°C. Die Proben wurden zuvor bei 1225°C für 30 min lösungsgeglüht und in kaltem Wasser abgeschreckt (vgl. Abbildung 3-2 (f)). (b) Repräsentative TEM-Aufnahme der β -Ausscheidungen in einer dreifach zyklisch wärmebehandelten, in 80°C warmen Wasser abgeschreckten und anschließend für 3 h bei 200°C ausgelagerten Fe-Mn-Al-Ni-Probe (vgl. Abbildung 3-2 (a), obere Temperatur 1200°C). 73
- Abbildung 4-15 Zur Charakterisierung der β -Ausscheidungen in Fe-Mn-Al-Ni-Ti [179].** (a) STEM-Aufnahme eines per AGG erzeugten Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Einkristalls der bei 1225°C für 30 min lösungsgeglüht und anschließend in 80°C warmen Wasser abgeschreckt wurde (vgl. Abbildung 3-2 (d) und (f)). Die rote Linie kennzeichnet den Bereich des in (b)gezeigten EDX-Linienscans. TEM-Aufnahme (c) mit dazugehöriger SAED-Aufnahme (d) des in (c) markierten Bereichs. 75

- Abbildung 4-16 Funktionale Eigenschaften von Fe-Mn-Al-Ni-Proben mit unterschiedlichen Orientierungen [191].** EBSD-Orientierungsdarstellung in LD (a) und dazugehörige Spannung-Dehnung-Kurve bis 7% aufgebracht Dehnung (b) einer nahe $\langle 101 \rangle$ -orientierten Bambusprobe, EBSD-Orientierungsdarstellung in LD (c) sowie dazugehörige Spannung-Dehnung-Kurve bis 8 % aufgebracht Dehnung (d) einer nahe $\langle 001 \rangle$ -orientierten Bambusprobe..... 78
- Abbildung 4-17 In situ Charakterisierung der in Abbildung 4-16 (a) dargestellten nahe $\langle 101 \rangle$ -orientierten Probe [191].** CLSM-Übersichtsaufnahmen der Probe im belasteten (a) und entlasteten (b) Zustand. (c) Lokale Dehnungsverteilung des in (a) markierten Bereichs. 79
- Abbildung 4-18 In situ Charakterisierung der in Abbildung 4-16 (c) dargestellten nahe $\langle 001 \rangle$ -orientierten Probe [191].** CLSM-Übersichtsaufnahmen der Probe bei (a) 5 % Belastung , (b) 8 % Belastung und im (c) entlasteten Zustand. (d) und (e) zeigen lokale Dehnungsverteilungen der in (b) markierten Bereiche. Die blau gestrichelten Linien in (a), (b) und (c) kennzeichnen die Korngrenze..... 80
- Abbildung 4-19 Funktionale Eigenschaften einer Fe-Mn-Al-Ni-Probe mit geringer Missorientierung zwischen den Körnern [191].** (a) EBSD-Orientierungsdarstellung der in Abbildung 4-16 (c) und (d) dargestellten Probe in LD mit einem durch einen weißen Rahmen hervorgehobenen Bereich, in dem die in situ Charakterisierung der Korngrenze erfolgte. (b) Zugehörige (001)-Polfigur, die die Orientierung der an der Umwandlung beteiligten Körner zeigt. (c) Spannung-Dehnung-Kurve mit einer maximalen Belastung von 18 % Dehnung. Die einzelnen Pole in (b) sind durch farbige Kreise den Körnern in (a) zugeordnet. 82

- Abbildung 4-20 CLSM-Übersichtsaufnahmen der in Abbildung 4-19 (a) dargestellten Probe [191].** Die Aufnahme (a) zeigt die Probe bei 18 % Dehnung und (b) nach der anschließenden Entlastung. Das weiße Kästchen in (a) markiert die Stelle der Detailaufnahme in Abbildung 4-21 (a). Korngrenzen sind durch blau gestrichelte Linien gekennzeichnet. Der schwarze Pfeil zeigt auf eine Martensitplatte im zuletzt aktivierten Korn, die eine reversible Umwandlung zeigt. 83
- Abbildung 4-21 CLSM-Detailaufnahme und Auswertung der lokalen Dehnungsverteilung an der Korngrenze [191].** (a) Detailaufnahme des in Abbildung 4-20 (a) weiß gekennzeichneten Bereichs. DIC-Dehnungsdarstellung in LD für den in (a) rot markierten Bereich im belasteten Zustand bei 18 % Dehnung (b) und im entlasteten Zustand (c). 84
- Abbildung 4-22 Funktionale Eigenschaften einer Fe-Mn-Al-Ni-Probe mit hoher Missorientierung zwischen den Körnern [191].** (a) EBSD-Orientierungsdarstellung der Probe in LD mit einem durch einen weißen Rahmen hervorgehobenen Bereich, in dem die in situ Charakterisierung der Korngrenze erfolgte. (b) Zugehörige (001)-Polfigur, die die Orientierung der an der Umwandlung beteiligten Körner zeigt. (c) Spannung-Dehnung-Kurve mit einer maximalen Belastung von 5,5 % Dehnung. Die einzelnen Pole in (b) sind durch farbige Kreise den Körnern in (a) zugeordnet. 85
- Abbildung 4-23 CLSM-Übersichtsaufnahmen der in Abbildung 4-22 (a) dargestellten Probe [191].** (a) Probe bei 5,5% Dehnung und (b) nach der anschließenden Entlastung. Das weiße Kästchen in (a) markiert die Stelle der Detailaufnahme in Abbildung 4-24 (a). Korngrenzen sind durch blau gestrichelte Linien gekennzeichnet. Der schwarze Pfeil markiert eine Martensitplatte im zuletzt aktivierten Korn, die eine reversible Umwandlung zeigt. 86

- Abbildung 4-24 CLSM-Detailaufnahme und Auswertung der lokalen Dehnungsverteilung an der Korngrenze [191].** (a) Aufnahme des in Abbildung 4-23 (a) weiß gekennzeichneten Bereichs. (b) CLSM-Detailaufnahme des in (a) rot markierten Bereichs im belasteten Zustand. (c) DIC-Dehnungsdarstellung in LD für denselben rot markierten Bereich im entlasteten Zustand. Die Korngrenze ist in (a) durch eine blaue gestrichelte Linie gekennzeichnet. 87
- Abbildung 4-25 In situ Untersuchungen zum Einfluss von Subkornstrukturen auf das pseudoelastische Verhalten von per AGG hergestellten Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Einkristallen [179].** (a) Spannung-Dehnung-Diagramme bis 4% aufgebracht Dehnung für einkristalline Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Druckproben ohne (links) und mit (rechts) hoher Subkorndichte. Lichtmikroskopische Aufnahmen zeigen die Topographieentwicklung im belasteten (b) und entlasteten (c) Zustand der Probe mit hoher Subkorndichte (im Spannung-Dehnung-Diagramm durch rote Kreuze markiert). Die IPF in (a) zeigt die Orientierung der Einkristalle in LD. 88
- Abbildung 4-26 Funktionale Ermüdungsversuche von {001}-orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Einkristallen unter Druck und Zug (teilweise aus [178]).** Die links gezeigte Druckprobe wurde bis 7 % nomineller Dehnung belastet, während die rechts gezeigte Zugprobe mit 3,5 % Dehnung belastet wurde. Dargestellt sind Spannung-Dehnung-Diagramme des ersten, zweiten, sechsten und 25ten Zyklus. 90
- Abbildung 4-27 In situ SE- und EBSD IQ-Aufnahmen der in Abbildung 4-26 gezeigten {001}-orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Druckprobe im belasteten Zustand [193].** Die obere Reihe zeigt SE-Übersichtsaufnahmen des ersten, sechsten und 25ten Zyklus. Die EBSD IQ-Aufnahmen in der unteren Reihe zeigen Detailaufnahmen aus den gleichen Zyklen. Die roten Pfeile dienen der Orientierung und zeigen, dass in den REM-Aufnahmen bzw. EBSD IQ-Aufnahmen jeweils der gleiche Bereich betrachtet wurde. Im oberen linken Bild sind die Orientierungen der Martensitplatten grün und gelb markiert sowie die LD angegeben. 91

- Abbildung 4-28 BSE-Aufnahmen der $\langle 001 \rangle$ -orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Druckprobe nach dem Versuch [193].** (a) BSE-Aufnahme der nadelförmigen Ausscheidungen im austenitischen Bereich. (b) Interaktion der nadelförmigen Ausscheidungen mit gepinnten Martensitstrukturen. Die grünen und blauen Linien verdeutlichen die Orientierungen der Ausscheidungen. Die roten Pfeile markieren repräsentative Punkte, an denen die Ausscheidungen mit dem gepinnten Martensit interagieren..... 92
- Abbildung 4-29 In situ SE- und EBSD IQ-Aufnahmen der in Abbildung 4-26 gezeigten $\langle 001 \rangle$ -orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Zugprobe im belasteten Zustand [178].** Die obere Reihe zeigt SE-Übersichtsaufnahmen des ersten und sechsten Zyklus. Die EBSD IQ-Aufnahmen in der unteren Reihe zeigen Detailaufnahmen aus den gleichen Zyklen. Die schwarzen Pfeile dienen der Orientierung und zeigen, dass in den SE-Aufnahmen bzw. EBSD IQ-Aufnahmen jeweils der gleiche Bereich betrachtet wurde. Im oberen linken Bild sind die Orientierungen der Martensitplatten rot und blau markiert sowie die LD angegeben. 93
- Abbildung 4-30 In situ SE-Aufnahmen desselben Probenausschnitts mit und ohne Last in verschiedenen Zyklen [178].** Die weißen Pfeile markieren einen charakteristischen Orientierungspunkt. Die obere Reihe zeigt SE-Aufnahmen im belasteten Zustand und die untere Reihe im entlasteten Zustand. Die mit LD markierte Lastrichtung ist horizontal. Die roten Linien im belasteten Zustand heben die durch einen hellen Kontrast gekennzeichneten Martensitplatten hervor. Die rot gestrichelten Linien zeigen den zu Beginn aktivierten Bereich und die roten Pfeile zeigen die voranschreitende Aktivierung neuer Bereiche. Die grünen Linien im entlasteten Zustand nach 25 Zyklen zeigen den im letzten Zyklus zum ersten Mal umgewandelten Bereich, während die blauen Linien den bereits zuvor degradierten Bereich kennzeichnen. FIB-Lamellen wurden aus den schwarz umkreisten Bereichen rechtwinklig zur Habitusebene der Martensitplatte entnommen. 95

- Abbildung 4-31 TEM Analyse der Martensitvarianten, die nach dem zyklischen Versuch der Zugprobe stabilisiert sind [178].** (a) STEM-Übersichtsaufnahme zeigt exemplarisch die beiden beobachteten Martensitvarianten (V1 und V2). (b) und (c) zeigen HRTEM-Aufnahmen mit dazugehörigen FFTs der beiden Martensitvarianten. Die gestrichelten Linien in (b) und (c) kennzeichnen die jeweilige α/γ' -Grenzfläche. Die Zahl in der oberen rechten Ecke gibt an, aus welchem Bereich die Lamelle entnommen wurde (vgl. Abbildung 4-30). Die Einstrahlrichtung zur Lamelle ist $[\bar{1}11]_{\alpha}$ 96
- Abbildung 4-32 TEM Analyse des des in den ersten Belastungszyklen degradierten Bereichs [178].** (a) BF-TEM-Übersichtsaufnahme mit mehreren bandartig angeordneten Martensit-Versetzungs-Strukturen. (b) STEM-Aufnahme des in (a) rot markierten Bereichs. (c) HRTEM-Aufnahme der parallel angeordneten Versetzungen an der α/γ' -Grenzfläche und (d) FFTs des Gesamtbildes (c) und der hervorgehobenen Bereiche in (c). Der Linienvektor der Versetzungen und die α/γ' -Grenzfläche sind durch rote bzw. blaue Linien gekennzeichnet. Die Zahlen in der oberen rechten Ecke geben an, aus welchem Bereich die Lamelle entnommen wurde (vgl. Abbildung 4-30). Die Einstrahlrichtung zur Lamelle ist $[\bar{1}11]_{\alpha}$ 97
- Abbildung 4-33 TEM-Analyse des in den letzten Belastungszyklen degradierten und des noch reversiblen Bereichs [178].** (a) STEM-Übersichtsaufnahme mit zwei unterschiedlich orientierten Martensitvarianten. (b) STEM-Detailaufnahme des in (a) rot markierten Bereichs. (c) STEM-Übersichtsaufnahmen des zuletzt degradierten Bereichs. (d) STEM-Aufnahme des noch reversiblen Bereichs. Die Zahlen in der oberen rechten Ecke geben an, aus welchem Bereich die Lamelle entnommen wurde (vgl. Abbildung 4-30). Die Einstrahlrichtung zur Lamelle ist $[\bar{1}11]_{\alpha}$ 99

- Abbildung 4-34 Deskriptives Modell der lokalen funktionalen Eigenschaften in einer bambusartig strukturierten Probe [208].** Im unteren Bereich ist eine Probe mit drei Körnern dargestellt, die mit einer nominellen Spannung σ_{nom} beaufschlagt ist und durch unterschiedliche Farben dargestellte Martensitplatten aufweist. Im oberen Bereich sind die lokalen Spannungsverläufe des lokalen inneren Spannungszustandes σ_{local} (violett), der lokalen Umwandlungsspannung $\sigma_{\text{crit(local)}}$ (blau) sowie der lokalen Schädigungsspannung σ_{D} (rot) des durch die waagrecht gestrichelte Linie markierten Bereichs dargestellt. Weitere Details sind im Text erläutert. 103
- Abbildung 4-35 Schematische Darstellung der Mikrostrukturentwicklung während der zyklischen Belastung [178].** Für unterschiedliche Bereiche der Probe sowie unterschiedliche Zyklenzahlen sind die lokal vorherrschenden Degradationsmechanismen dargestellt. Weitere Details sind im Text erläutert..... 105
- Abbildung 5-1 Lichtmikroskopische Querschnittsaufnahmen und funktionales Verhalten von per induktivem Stumpfstoßschweißen gefügten Fe-Mn-Al-Ni-Hohlproben [210].** (a) Mikrostruktur nach dem Schweißprozess. (b) Mikrostruktur nach dem Schweißprozess und einer zusätzlichen zyklischen Wärmebehandlung. (c) Spannung-Dehnung-Diagramm einer bis 6% belasteten Zugprobe, die aus einer geschweißten Hohlprobe drahterodiert und anschließend zyklisch wärmebehandelt wurde. Die roten gestrichelten Linien markieren die Korngrenzen in (b). Details zur zyklischen Wärmebehandlung sind in Abbildung 3-2 (d) dargestellt. Die Auslagerungsdauer der Zugprobe betrug 3 h bei 200°C..... 108
- Abbildung 5-2 Vorspannungsmessung in einer polykristallinen Fe-Mn-Al-Ni-Probe [214].** (a) Spannung-Dehnung-Diagramm einer bei 1200°C für 1 h lösungsgeglühten und anschließend in 80°C warmen Wasser abgeschreckten Zugprobe, die bis 4 % Dehnung belastet wurde. (b) Spannung-Temperatur-Diagramm, bei der die Probe nach der Vorbelastung bis 300°C erhitzt und anschließend auf RT abgekühlt wurde..... 113

- Abbildung A-1 Orientierungsabhängigkeit des pseudoelastischen Verhaltens einer Cu-Al-Ni FGL mit 14,1 ma.-% Kupfer und 3,9 ma.-% Nickel [216].** Verwendet wurden mittels modifizierter Bridgman-Stockbarger-Methode hergestellte Einkristalle aus denen Zugproben mit einer Messlänge von 20 mm und einem Querschnitt von 3 mm x 2 mm entnommen wurden.XXXVII
- Abbildung A-2 Vergleich der Mikrostruktur von Fe-Mn-Al-Ni-X (X = Ti, Cr) im Anlieferungszustand und nach einer Lösungsglühbehandlung für 1 h bei 1225°C.** Die obere Reihe zeigt lichmikroskopische Aufnahmen des Ausgangszustands von (a) Fe-Mn-Al-Ni, (b) Fe-Mn-Al-Ni-Ti und (c) Fe-Mn-Al-Ni-Cr. In der unteren Reihe sind lichmikroskopische Aufnahmen nach einer Lösungsglühbehandlung für 1 h bei 1225°C von (d) Fe-MnAl-Ni, (e) Fe-Mn-Al-Ni-Ti und (f) Fe-Mn-Al-Ni-Cr zu sehen. Die Fe-Mn-Al-Ni-Probe wurde in 80°C warmen Wasser abgeschreckt, während die Fe-Mn-Al-Ni-Ti- und die Fe-Mn-Al-Ni-Cr-Probe an der Luft abgekühlt wurden. XXXVIII
- Abbildung A-3 Vergleich der pseudoelastischen Eigenschaften von zwei oligokristallinen Zugproben, die bei 200°C für 3h ausgelagert wurden und anschließend direkt bzw. nach einer zweijährigen Lagerung bei RT getestet wurden [89].** (a) und (b) zeigen EBSD Orientierungsdarstellungen bezogen auf die LD. Die rot gestrichelten Rechtecke markieren die Bereiche in denen die martensitische Umwandlung auftrat. In (c) sind die Spannung-Dehnung-Diagramme der nicht bei RT ausgelagerten Probe (links) und der für 2 Jahre bei RT ausgelagerten Probe (rechts) für eine maximal aufgebrauchte Nenndehnung von 3,2 % dargestellt. Die dazugehörigen inversen Polfiguren zeigen die Orientierung der umgewandelten Körner mit den dazugehörigen theoretischen Umwandlungsdehnungen für entzwilligten Martensit. In (d) ist die Reversibilität über die Zyklenzahl bei einer wiederkehrenden Belastung von 3,2 % aufgetragen. Die Berechnung der Reversibilität erfolgte nach der in (d) dargestellten Formel. XXXIX

- Abbildung A-4 (a) Pseudoelastische Reversibilität und kritische Umwandlungs-
spannung als Funktion der Zyklenzahl für zwei jeweils bis 3,2 %
Dehnung belastete Zugproben, bei der die Dehnung maßgeblich durch
ein $\langle 001 \rangle$ -orientiertes Korn bzw. durch ein $\langle 409 \rangle$ -orientiertes Korn
akkommodiert wurde [88].** Die Berechnung der Reversibilität erfolgte
nach der in (a) dargestellten Formel. (b) und (c) zeigen lichtmikroskopische
Aufnahmen der Proben nach dem fünfzigsten Zyklus. Die rot gestrichelten
Rechtecke markieren die Bereiche in denen die martensitische Umwandlung
während des ersten Zykluses stattfand. XL
- Abbildung A-5 In situ Charakterisierung des pseudoelastischen Verhaltens der in (a)
dargestellten Probe während der ersten zwei Zyklen [88].**
Orientierungen mit Bezug zur LD sind für die jeweils mit schwarz
gestrichelten Linien markierten Körner angegeben und in der IPF
eingezeichnet. (b) Spannung-Dehnung-Kurven des ersten Zyklus (links –
2,5 % Dehnung) und des zweiten Zyklus (rechts – 3,2 % Dehnung). (c) SE-
Aufnahme des in (a) markierten Bereichs im belasteten Zustand (1. Zyklus)
und (d) EBSD Orientierungsdarstellung mit Bezug zur LD des in (c)
markierten Bereichs sowie dazugehörige (011) Polfigur. (e) SE-Aufnahme
des in (a) markierten Bereichs im belasteten Zustand (2. Zyklus) und (f)
EBSD IQ-Aufnahme des in (e) markierten Bereichs. XLI
- Abbildung A-6 Polfigur einer EBSD-Messung eines in LD nahe $\langle 001 \rangle$ -orientierten
Einkristalls mit berechneten Schmidfaktoren von möglichen
Martensitvarianten, wenn man von einer Kurdjumov-Sachs-
Orientierungsbeziehung ausgeht [178].** Die blaue bzw. rote Linie markiert
Spuren der möglichen Scherebenen mit ihren Normalvektoren (blau bzw.
rot gestrichelte Linien.). Zusammengehörige Scherebenen, Scherrichtungen
und die dazugehörigen Schmidfaktoren sind in gleichen Farben dargestellt.
..... XLII

Abbildung A-7 Post mortem STEM Aufnahmen einer zyklisch ermüdeten Zugprobe in der ein $\langle 409 \rangle$ -orientiertes Korn aktiviert wurde (vgl. Abbildung A-4) [88]. (a) zeigt eine hohe Versetzungsdichte in der Nähe des stabilisierten Martensits. In (b) ist eine stark verzerrte Martensitvariante zu sehen. Die roten Pfeile markieren Stellen an denen eine Verzerrung auftritt. Die schwarzen Pfeile zeigen Versetzungen an der α/γ' -Phasengrenze. XLIII

Tabellenverzeichnis

| | | |
|--------------------|--|-------------|
| Tabelle 3-1 | Nominelle chemische Zusammensetzung der verwendeten Legierungen. Angaben in at.-%. | 44 |
| Tabelle A-1 | Experimentelle und kalkulierte Wachstumsgeschwindigkeit der Körner für Cu-Al-Mn und Fe-Mn-Al-Ni-X (X = Ti, Cr) und zugehörige Parameter zur Kalkulation [179]. | XLIV |

1 Motivation

Sowohl die zunehmende Digitalisierung technischer Systeme, die zu einer immer größeren Nachfrage nach Aktoren und Sensoren führt, als auch komplexer werdende Anwendungen mit immer weiter steigenden Anforderungen hinsichtlich der Ressourceneffizienz führen zu einem stetig wachsenden Interesse an sogenannten „intelligenten Materialien“ (engl. *smart materials*) [1]. Smart Materials zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass äußere Einflüsse, wie z.B. eine elektrische Spannung oder ein Magnetfeld, zu einer Veränderung bestimmter Eigenschaften, wie beispielsweise zu einer Formänderung, führen [2]. So können z.B. Stellwege von Aktoren ohne schwere und kostspielige Elektromotoren realisiert werden. Neben Piezokeramiken oder elektroaktiven Polymeren zählen insbesondere Formgedächtnislegierungen (FGL) zu den smarten Materialien. Die diffusionslose Festphasenumwandlung zwischen einer austenitischen Hochtemperaturphase und einer martensitischen Tieftemperaturphase innerhalb eines bestimmten Temperaturintervalls erlaubt bei diesen Legierungen eine reversible Dehnung von mehreren Prozent [2,3]. Je nachdem, ob die Formänderung durch eine mechanische Spannung und/oder durch eine Temperaturänderung hervorgerufen wird, wird von Einwegeffekt, Zweiwegeffekt oder Pseudoelastizität gesprochen.

Der Formgedächtniseffekt wurde das erste Mal von Ölander im Jahre 1932 an einer Au-Cd-Legierung beobachtet [4] und 1949 durch Kurdjumov und Khandros [5] bzw. 1951 durch Chang und Read [6] systematisch beschrieben. Erhöhtes Interesse an der Thematik entstand insbesondere durch die Arbeiten von Buehler und Wang [7], die die bis heute kommerziell erfolgreichste FGL entwickelten: die Ni-Ti-Legierung. In Folge ihrer Veröffentlichung aus dem Jahre 1963 wurden erste kommerzielle Erfolge als Verbindungselemente für Rohre [8] und in der Medizintechnik als Zahnspangendrähte zur orthopädischen Anwendung erzielt [9,10]. Da Ni-Ti-FGL sehr große Stellwege bei gleichzeitig hohen Kräften erlauben, eignen sie sich zudem in besonderem Maße als Aktoren, so dass es zahlreiche potentielle Anwendungsfelder in den Bereichen Automobiltechnik, Luft- und Raumfahrttechnik, Robotik und Medizintechnik gibt [1,3,9,11–13]. Die hohe Energiedichte von Ni-Ti-Aktoren beispielsweise gegenüber Piezoelektrika relativiert sich allerdings durch die niedrigen Schaltfrequenzen, die insbesondere mit der niedrigen Wärmeabfuhr der Legierung verbunden sind und zu vergleichsweise geringen Leistungsdichten führen [1]. Um die Anwendungsfelder im Bereich der Aktorik zu erweitern, gibt es zahlreiche Bestrebungen, wie z.B. die Schaltfrequenzen durch magnetische Anregung zu erhöhen (magnetische-FGL [14–16]), die maximalen Einsatztemperaturen zu erweitern

(Hochtemperatur-FGL [17–21]) oder die FGL für Mikro-Elektro-Mechanische-Systeme zu ertüchtigen (FGL-Dünnschichten [22–26]).

Dass trotz zahlreicher Patente und eines stetig wachsenden Marktes die Anzahl der realisierten Produkte bisher vergleichsweise gering ist, liegt zum einen an dem fehlenden Wissen über die komplexen Eigenschaften der FGL seitens der Industrie und zum anderen an der aufwendigen und kostspieligen Verarbeitung sowie den vergleichsweise teuren Elementen Titan und Nickel [1,2,27,28]. Um Ni-Ti in materialintensiven Anwendungen, wie z.B. als Verbindungselemente von Rohren, durch günstigere und leichter handhabbare FGL zu ersetzen und um wohlbekannte Prozessrouten aus der Stahlindustrie nutzen zu können, werden neben kupferbasierten FGL in besonderem Maße auch eisenbasierte Alternativen erforscht [27–31]. Bereits in den frühen 70er Jahren gelang es Wayman in einer Fe-Pt-Legierung erstmals einen Formgedächtniseffekt zu zeigen [32]. Mit Fe-Ni-Co-Ti-basierten FGL [33] und Fe-Mn-Si-basierten FGL [34] wurden in den darauf folgenden Jahren dann auch zwei der bis heute wichtigsten Legierungskonzepte auf diesem Gebiet entwickelt [9]. Insbesondere die Weiterentwicklung der hochmanganhaltigen Fe-Mn-Si-Legierungen (15-33 wt. % Mn [35]) durch die Zugabe von Chrom zur Steigerung der Korrosionsbeständigkeit mittels einer sich bildenden Passivschicht [36,37] und die Verbesserung der Reversibilität der martensitischen Umwandlung durch Training [38,39] oder durch Ausscheidungsbildung [40] führte zu einer gestiegenen Zahl an neuen masseintensiven Anwendungen im Bereich der FGL. Besonders erwähnenswert sind hierbei Anwendungen als Verstärkungen im Bauingenieurwesen [41,42], als Verbindungsstücke von Stahlrohren im Tunnelbau [43], als Verbindungsplatten von Dehnungsfugen bei Kran-schienen [44] oder als Dämpfungselemente für Hochhäuser [45–47]. Einer der wesentlichen Nachteile der Fe-Mn-Si-basierten FGL ist die nicht thermoelastische Natur der partialversetzungsbehafteten Umwandlung zwischen γ -Austenit und ϵ -Martensit [9]. Diese führt zu einer großen thermischen Hysterese zwischen Hin- und Rückumwandlung und zu einer geringen Pseudoelastizität [45].

Im Gegensatz zu Fe-Mn-Si-basierten FGL, zeigen Fe-Ni-Co-Ti-basierte FGL eine Phasenumwandlung zwischen γ -Austenit und α' -Martensit [9]. Die nicht thermoelastische Umwandlung kann dabei durch das Ausscheiden von geordneten, kohärenten γ' -Teilchen in eine thermoelastische Umwandlung überführt werden [33,48]. Trotz zahlreicher Bemühungen gelang es jedoch auch in diesem Legierungssystem lange Zeit nicht eine gute Pseudoelastizität bei Raumtemperatur (RT) zu erzielen [49]. Erst im Jahr 2010 konnte mit der Entwicklung der Fe-Ni-Co-Al-basierten FGL durch Tanaka et al. [50] erstmals eine hohe pseudoelastische Dehnung von 13 %

bei RT nachgewiesen werden. In Folge dieser Entdeckung wurden gute pseudoelastische Eigenschaften an Einkristallen [51–59] und an sehr stark texturierten Polykristallen [50,60–64] verschiedener Fe-Ni-Co-Al-X-Legierungen ($X = \text{Ta}, \text{Nb}, \text{Ti}$) gezeigt. Die Herstellung von Einkristallen bzw. die aufwendige thermomechanische Prozedur zur Erlangung einer ausgeprägten Textur erhöhen die Komplexität der Legierungsverarbeitung allerdings drastisch [27]. Darüber hinaus ist die ausgeprägte funktionale Ermüdung, d.h. die Veränderung der Formgedächtniseigenschaften über mehrere Belastungszyklen hinweg, ein weiteres Hindernis für den Einsatz dieses Legierungssystems [9,65–67].

Im Jahre 2011 gelang es Otori et al. [68] hohe pseudoelastische Dehnungen in einem weiteren eisenbasierten Legierungssystem zu zeigen. Im Gegensatz zu den bereits erwähnten FGL zeigt die neu entwickelte Fe-Mn-Al-Ni-Legierung eine Umwandlung zwischen einer austenitischen α -Hochtemperaturphase und einer martensitischen γ' -Tiefemperaturphase. Die ungewöhnliche Festphasenumwandlung ist die Folge einer Kombination aus einem hohen Mangengehalt und dem α -Stabilisator Aluminium, die zu einer Ausweitung des γ -Phasengebiets bei tiefen Temperaturen und gleichzeitig zu einer Stabilisierung der α -Phase bei hohen Temperaturen führt [68,69]. Ähnlich wie bei den Fe-Ni-Co-basierten FGL verändert sich das nicht thermoelastische Umwandlungsverhalten mit Hilfe einer gezielten Auslagerungswärmebehandlung in ein thermoelastisches Umwandlungsverhalten [68,70]. Großes Anwendungspotential hat die Legierung auch auf Grund der niedrigen Steigung von circa $0,53 \text{ MPa K}^{-1}$ der Clausius-Clapeyron-Beziehung, die angibt, in wie weit sich die Umwandlungsspannung des Martensits bei steigender Temperatur verändert [68]. Die geringe Steigung ermöglicht einen Einsatz der Legierung über einen großen Temperaturbereich. Bedingt durch eine hohe Anisotropie der Umwandlungsspannung [71,72] und durch eine vergleichsweise geringe Anzahl an dehnungsakkommodierenden, unabhängigen Varianten [73,74] ist die Reversibilität der spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung stark von der Korngröße [68,75] und von der Orientierung der an der Umwandlung beteiligten Körner abhängig [71,73]. So steigt die Reversibilität der spannungsinduzierten Umwandlung signifikant, sobald die Korngröße den Probenquerschnitt übertrifft, d.h. bambusartige Kornstrukturen (engl. *bamboo structures*) vorliegen [68]. Erste Forschungsarbeiten zeigen, dass solche Strukturen durch abnormales Kornwachstum (AGG, von engl. *abnormal grain growth*) eingestellt werden können [76–78]. Es besteht jedoch ein erheblicher Forschungsbedarf zu den Ursachen, Einflussgrößen und Grenzen dieses Verfahrens. Darüber hinaus ist die Stabilität der funktionalen Eigenschaften ein wesentlicher Aspekt, der bei den

Anwendungen der Legierung in der Praxis beachtet werden muss. Ein tiefgreifendes Verständnis der Wechselwirkungen zwischen chemischer Zusammensetzung, thermischer Prozessierung, mikrostruktureller Beschaffenheit und mechanischem Verhalten ist daher unerlässlich.

In der vorliegenden Arbeit werden Wärmebehandlungsstrategien für Fe-Mn-Al-Ni-X-FGL ($X = \text{Cr}, \text{Ti}$) entwickelt sowie die Auswirkungen dieser auf die Mikrostruktur und das pseudoelastische Verhalten eingehend untersucht. Im Detail sollen insbesondere folgende Themen im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen:

- Einfluss von Titan und Chrom auf die mikrostrukturellen Charakteristika nach der Wärmebehandlung sowie die Optimierung der Wärmebehandlung unter Berücksichtigung der Korngröße, der Abschreckempfindlichkeit und der Ausscheidungen.
- Korrelation zwischen mikrostrukturellen Eigenschaften und funktionalem Verhalten in bambusartig strukturierten Proben sowie Einkristallen unter Berücksichtigung der Kornorientierungen, der Korngrenzen und der Ausscheidungen unter quasistatischer und zyklischer Beanspruchung.
- Phänomenologische Modellierung des Zusammenhangs zwischen Mikrostruktur und funktionalem Verhalten.

2 Theoretische Grundlagen & Stand der Forschung

Zum Verständnis der in dieser Arbeit untersuchten Forschungsaspekte ist eine grundlegende Kenntnis der theoretischen Hintergründe der diffusionslosen martensitischen Phasenumwandlung, der Formgedächtniseffekte, der funktionalen Ermüdung sowie des Mikrostrukturdesigns von Formgedächtnislegierungen zwingend erforderlich. Daher wird der erste Teil der Grundlagen ein allgemeines Verständnis der theoretischen Zusammenhänge aufbauen, welches spezifisch auf die in dieser Arbeit untersuchten Themen abgestimmt ist. Im zweiten Teil wird die bisherige Literatur zum Fe-Mn-Al-Ni-Legierungssystem dargelegt, um ein grundlegendes Verständnis für die in dieser Arbeit dargelegte Forschung zu schaffen und die Motivation dieser Arbeit abzuleiten.

2.1 Theoretische Grundlagen zu Formgedächtnislegierungen

In diesem Teil werden die Grundlagen zur martensitischen Festphasenumwandlung, zu den thermodynamischen Hintergründen, die Grundlagen der einzelnen Formgedächtniseffekte sowie der Wissensstand zur funktionalen Ermüdung, dem Korngraindesign und dem abnormalen Kornwachstum von FGL dargelegt.

2.1.1 Reversible martensitische Festphasenumwandlung

Im Gegensatz zu der diffusionsgesteuerten Festphasenumwandlung, die zeit- und temperaturabhängig verläuft, ist die martensitische Phasenumwandlung diffusionslos, d.h. von zeitunabhängiger Gestalt [8]. Sie ist dadurch gekennzeichnet, dass sich die Atome während der Umwandlung in kollektiver Weise reorientieren ohne die chemische Natur der Phasen zu verändern, d.h. dass sich die Atomlagen der Kristallgitter nur minimal verschieben, ohne dass die Nachbarschaftsbeziehungen zwischen den Atomen tangiert werden [2,3,9]. Die Bewegung der Phasengrenze zwischen dem sogenannten Austenit und Martensit ist dabei nur durch die Schallgeschwindigkeit begrenzt [8]. Als Phasenübergang erster Ordnung ist die martensitische Festphasenumwandlung insbesondere durch die Nukleation und das Wachstum des Martensits gekennzeichnet, welche mit einer lokalen Formänderung verbunden ist [8,9]. Die daraus resultierenden Inkompatibilitäten zwischen den Phasen führen zu inneren Spannungen und können entweder durch Gleiten oder durch Zwillingsbildung abgebaut werden (vgl. Abbildung 2-1) [9]. In beiden Fällen wird die durch die Umwandlung hervorgerufene lokale Formänderung so akkommodiert, dass es zu keiner makroskopischen Formänderung kommt [8]. Während das Gleiten durch eine irreversible Versetzungsbewegung gekennzeichnet ist, können die spiegel-

und/oder rotationssymmetrisch angeordneten Zwillinge die Formänderung in einer reversiblen Art und Weise aufnehmen [8,9,79].

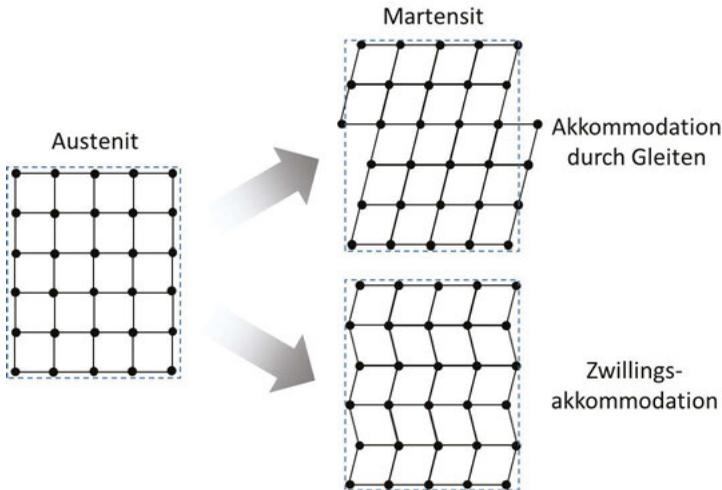


Abbildung 2-1 Schematische Darstellung der Akkommodation der martensitischen Formänderung durch Gleiten und durch Zwillingsbildung (in Anlehnung an [8]).

Durch welchen der Mechanismen die Verzerrungsenergien abgebaut werden, hängt von der Art der Legierung ab [9]. Bei FGL ist die reversible Zwillingsbildung der gewollte Mechanismus, weshalb die Legierungen zumeist so eingestellt werden, dass sie einen hohen Widerstand gegen Versetzungsbildung und -bewegung aufweisen. Mit der Art der Akkommodation ist auch die thermoelastische Umwandlung verknüpft. Durch die Reversibilität und die hohe Beweglichkeit der Zwillingsgrenzen sowie der Phasengrenzen, können die Phasen bei der Zwillingsbildung mittels geringer Temperaturänderungen leicht in den einen oder anderen Zustand überführt werden. Dabei entspricht der Hinumwandlungspfad dem Pfad der Rückumwandlung und es entsteht eine schmale Temperaturhysterese [9]. Im Gegensatz dazu ist die Beweglichkeit der Phasengrenze bei der nicht thermoelastischen Phasenumwandlung eingeschränkt und die Rückumwandlung in die austenitische Hochtemperaturphase erfolgt über Renukulation des Austenits [9]. Auf Grund der hohen Energie, die dafür aufgebracht werden muss, ist die Umwandlung durch eine große Temperaturhysterese gekennzeichnet (vgl. Abbildung 2-2).

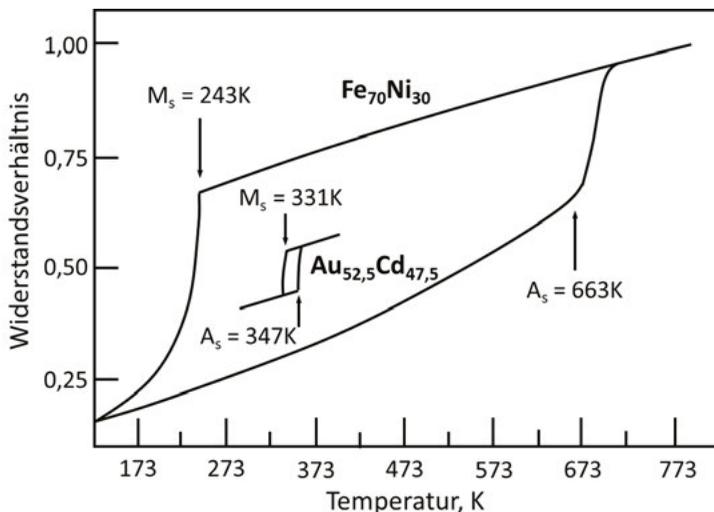


Abbildung 2-2 Veranschaulichung der martensitischen Umwandlungshysterese einer nicht thermoelastischen und einer thermoelastischen Umwandlung [80]. Änderung des elektrischen Widerstands über die Temperatur während des Aufheizens und Abkühlens einer Fe-Ni- und einer Au-Cd-Legierung.

Die invariante Ebene, die bei der Umwandlung zwischen Austenit und Martensit entsteht, wird als Habitusebene bezeichnet [3,9]. Sie bildet die Grenzfläche zwischen beiden Phasen und wird während der Umwandlung weder rotiert, noch verformt. Da die martensitische Umwandlung einer festen kristallographischen Orientierungsbeziehung folgt, die von der atomaren Struktur der beteiligten Phasen abhängig ist, kann die Anzahl möglicher Martensitvarianten für die unterschiedlichen FGL theoretisch ermittelt werden [9]. Die für die Akkommodation der Formänderung wichtigen Zwillinge bestehen aus zwei dieser Martensitvarianten, die durch eine Zwillingsgrenze getrennt sind. Diese Martensitvarianten werden als korrespondierende Variantenpaare (CVPs von engl. *correspondent variant pairs*) bezeichnet [3,9]. Eine schematische Darstellung der Grenzfläche zwischen Austenit und Martensit ist in Abbildung 2-3 dargestellt. In geringeren Vergrößerungen sind häufig allerdings nur Martensitplatten zu erkennen, die aus mehreren Martensitvarianten bestehen können.

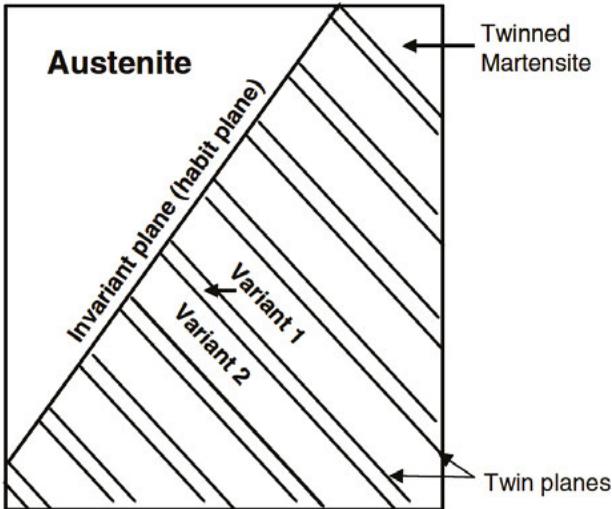


Abbildung 2-3 Schematische Darstellung der Austenit – Martensit Grenzfläche zur Abgrenzung der Begriffe Zwillinge, Martensitvarianten und Habitusebene [3].

2.1.2 Thermodynamische Betrachtung der martensitischen Umwandlung

Die maßgebliche Größe zur thermodynamischen Beschreibung der diffusionslosen martensitischen Phasenumwandlung ist die oftmals auch als freie Enthalpie bezeichnete Gibbs Energie G [9]. Sie beschreibt das thermodynamische Potential eines Systems und ist folgendermaßen definiert [81]:

$$G = H - TS = U + pV - TS \quad (2.1)$$

H bezeichnet die Enthalpie, T die Temperatur und S die Entropie des betrachteten Systems. Die Enthalpie kann zudem als Summe aus der inneren Energie U sowie aus dem Produkt des Drucks p und des Volumens V des zu betrachtenden Systems ausgedrückt werden. Da die diffusionslose martensitische Phasenumwandlung ohne Änderung der chemischen Zusammensetzung verläuft und somit als geschlossenes System verstanden werden kann [9], können die Gibbs Energie der austenitischen Hochtemperaturphase G_A und der martensitischen Tieftemperaturphase G_M als Funktion der Temperatur wie in Abbildung 2-4 dargestellt werden.

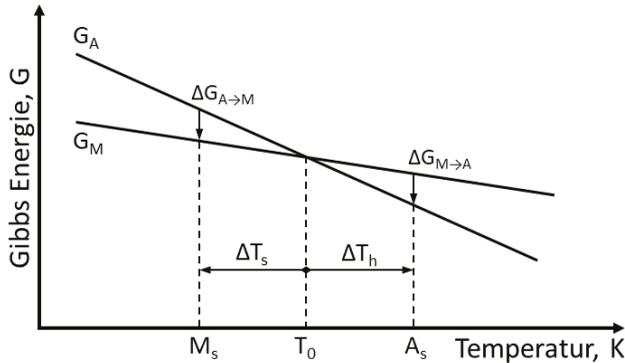


Abbildung 2-4 Schematische Darstellung der Gibbs Energie der austenitischen und martensitischen Phase in Abhängigkeit der Temperatur (in Anlehnung an [9]).

Die Phase, welche bei einer gegebenen Temperatur die niedrigere Gibbs Energie besitzt, ist thermodynamisch stabil, da ein möglichst energetisch günstiger Zustand angestrebt wird. Aus Abbildung 2-4 wird ersichtlich, dass die martensitische Phase bei tiefen Temperaturen und die austenitische Phase bei hohen Temperaturen eine geringere Gibbs Energie aufweist. Wird in Gleichung (2.1) für die Temperatur $T = 0 \text{ K}$ eingesetzt, entfällt der Beitrag der Entropie S zur Gibbs Energie. In Verbindung mit der schematischen Darstellung in Abbildung 2-4 lässt sich Schlussfolgern, dass die Enthalpie der austenitischen Phase größer als die der martensitischen Phase sein muss ($H_A > H_M$), da die Gibbs Energie der martensitischen Phase G_M bei tiefen Temperaturen kleiner als die Gibbs Energie der austenitischen Phase G_A ist. Im Umkehrschluss sinkt die Gibbs Energie der austenitischen Phase mit steigender Temperatur stärker als die der martensitischen Phase, so dass die austenitische Phase bei Temperaturen $T > T_0$ stabil ist. Die Entropie des Austenits muss also größer sein als die Entropie des Martensits ($S_A > S_M$). Soll die thermodynamische Gleichgewichtstemperatur T_0 bestimmt werden, gilt $G_A = G_M$ und es folgt:

$$T_0 = \frac{H_M - H_A}{S_M - S_A} \quad (2.2)$$

Allerdings ist in der Realität jeweils eine zusätzliche Triebkraft zur Umwandlung zwischen den beteiligten Phasen notwendig (ΔT_s bzw. ΔT_h), so dass die tatsächlichen Umwandlungstemperaturen unterhalb bzw. oberhalb von T_0 liegen. Der Beginn der Umwandlung von Austenit zu Martensit wird durch die Martensitstarttemperatur M_s gekennzeichnet. Umgekehrt bezeichnet die Austenitstarttemperatur A_s den Beginn der Umwandlung von Martensit zu Austenit [9]. Der

Grund für die Verschiebung der Umwandlungstemperaturen ist ein nicht chemischer Energieanteil, der zusätzlich zu dem bisher betrachteten chemischen Energieanteil zur Phasenbildung aufgebracht werden muss [9,82]. Zu diesem Energieanteil zählt insbesondere die Grenzflächenenergie zwischen den beteiligten Phasen sowie die elastische Verzerrungsenergie, die nicht durch Zwillingsbildung abgebaut werden kann [9]. Letztere wird reversibel gespeichert und kann während der Rückumwandlung wieder freigesetzt werden. Die elastische Verzerrungsenergie ist auch dafür verantwortlich, dass die Umwandlungen zwischen den Phasen innerhalb bestimmter Temperaturfenster stattfinden, d.h. dass die Umwandlungen bei bestimmten Starttemperaturen (A_s bzw. M_s) beginnen und erst bei bestimmten Endtemperaturen (A_f bzw. M_f) abgeschlossen sind [9]. Dies liegt daran, dass die elastische Verzerrungsenergie während der martensitischen Umwandlung der Keimbildung und dem Wachstum weiterer Bereiche entgegensteht, so dass eine zusätzliche Triebkraft zur weiteren Umwandlung notwendig ist [9]. Umgekehrt bewirkt die elastische Verzerrungsenergie ebenfalls eine Differenz zwischen A_s und A_f .

Wird von einem einkristallinen Körper ausgegangen und wird bei der bisherigen Betrachtung der martensitischen Phasenumwandlung eine uniaxiale Belastung der Kraft F mit einbezogen, führt dies zu einer Absenkung der Gibbs Energie ausgedrückt durch das Produkt aus aufgebrauchter Kraft F und Länge l des betrachteten Kristalls [81]. Für den chemischen Anteil der Gibbs Energie gilt dann:

$$G^* = H^* - TS = U + pV - Fl - TS \quad (2.3)$$

Durch Differenzierung der Gleichung (2.3) folgt:

$$\partial G^* = \partial U + \partial pV + p \partial V - \partial Fl - F \partial l - \partial TS - T \partial S \quad (2.4)$$

Mittels der ersten beiden Hauptsätze der Thermodynamik kann die Änderung der inneren Energie folgendermaßen beschrieben werden [81,83]:

$$\partial U = \partial Q + \partial W = T \partial S - p \partial V + F \partial l \quad (2.5)$$

Durch Einsetzen der Gleichung (2.5) in Gleichung (2.4) kann dann die Änderung der Gibbs Energie G^* in Abhängigkeit der Druckänderung, der Kraftänderung und der Temperaturänderung ausgedrückt werden:

$$\partial G^* = \partial pV - \partial Fl - \partial TS \quad (2.6)$$

In der weiteren Betrachtung kann darüber hinaus der erste Term der Gleichung vernachlässigt werden, da der externe hydrostatische Druck während der Umwandlung in der Regel konstant bleibt, d.h. $\partial p = 0$ ist [81]. Es folgt:

$$\partial G^* = -\partial F l - \partial T S \quad (2.7)$$

Soll nun die Änderung der Gleichgewichtstemperatur beider Phasen in Abhängigkeit der Kraft berechnet werden, muss ausgehend von T_0 (wo $G_A^* = G_M^*$ gilt), die Änderung der Gibbs Energie des Austenits der Änderung der Gibbs Energie des Martensits entsprechen, d.h.:

$$\partial G_A^* = \partial G_M^* \quad (2.8)$$

oder

$$-\partial F l_A - \partial T S_A = -\partial F l_M - \partial T S_M \quad (2.9)$$

Durch das Umstellen der Gleichung kann die Abhängigkeit zwischen Kraft- und Temperaturänderung im Gleichgewichtszustand ausgedrückt werden:

$$\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{S_A - S_M}{l_M - l_A} = \frac{-\Delta S^{A \rightarrow M}}{\Delta l^{A \rightarrow M}} \quad (2.10)$$

Wird die Kraft auf eine Querschnittsfläche A bezogen, die Längenänderung durch das Produkt aus Umwandlungsdehnung ϵ^{trans} und Ursprungslänge l ausgedrückt und die Entropie sowie das Volumen ($V = l \times A$) auf die Stoffmenge n bezogen, ergibt sich:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial T} = -\frac{\Delta S_m^{A \rightarrow M}}{\epsilon^{\text{trans}} V_m} \quad (2.11)$$

Hierbei sind $\Delta S_m^{A \rightarrow M}$ die Differenz der molaren Standardentropie zwischen Austenit und Martensit ist und V_m das molare Volumen des betrachteten Kristalls. Der in Gleichung (2.11) dargestellte Zusammenhang stellt eine alternative Form der in der Chemie maßgeblich verwendeten Clausius-Clapeyron-Beziehung (CC-Beziehung) dar [8,9,81]. Da die Umwandlungstemperaturen in gleicher Weise wie die thermodynamische Gleichgewichtstemperatur von der Änderung der Spannung beeinflusst werden [8], können die Umwandlungstemperaturen im Spannung-Temperatur-Phasendiagramm schematisch wie in Abbildung 2-5 dargestellt werden.

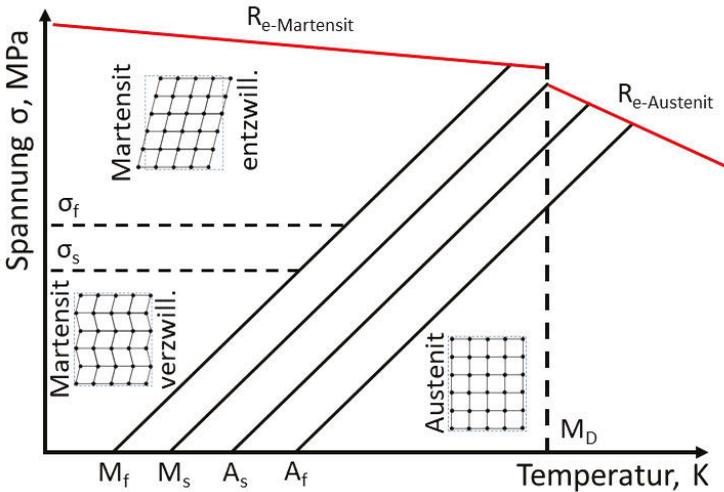


Abbildung 2-5 Schematisches Spannung-Temperatur-Phasendiagramm für Formgedächtnislegierungen (in Anlehnung an [3,8,9]).

Neben den Bereichen der martensitischen Umwandlung lassen sich in das Diagramm die Streckgrenzen von Austenit $R_{e\text{-Austenit}}$ und Martensit $R_{e\text{-Martensit}}$ integrieren. Dabei kennzeichnet der Schnittpunkt zwischen austenitischer Streckgrenze und Martensitstarttemperatur die Temperatur (M_D), ab der im Falle einer mechanischen Belastung, eine plastische Verformung des Austenits vor der martensitischen Umwandlung eintritt [8]. Allerdings sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass die Nomenklatur M_D in der Literatur nicht eindeutig besetzt ist. Die Streckgrenze des Martensits begrenzt zudem die Spannung des für die Formgedächtniseffekte nutzbaren Feldes. Die zusätzlich hervorgehobenen Start- bzw. Endspannungen (σ_s bzw. σ_f) markieren die Übergänge von ver- zu entzwillingtem Martensit [3]. Mit Hilfe des Spannung-Temperatur-Diagramms können die verschiedenen Formgedächtniseffekte erläutert und das Zusammenwirken zwischen Spannung, Temperatur und Dehnungsverhalten aufgezeigt werden.

2.1.3 Die Formgedächtniseffekte

Je nachdem wie das in Abbildung 2-5 dargestellte Spannung-Temperatur-Phasendiagramm durchlaufen wird, lassen sich drei unterschiedliche Formgedächtniseffekte unterscheiden: Der Einwegeffekt, der Zweiwegeffekt sowie die Pseudoelastizität. Dabei werden in der Regel die Spannung und/oder die Temperatur variiert, um so eine Dehnungsantwort in der Formgedächtnislegierung zu erzeugen.

Der Einwegeffekt

Ausgangszustand für den Einwegeffekt ist ein aus selbstakkommodiertem, verzwilltem Martensit bestehendes Grundgefüge [3,9]. Wie in Abbildung 2-6 gezeigt, wird die Probe im ersten Schritt mechanisch belastet. Dadurch wird der Spannungsbereich zum Entzwilligen des Martensits überschritten, so dass eine Umorientierung des Martensits stattfindet [3,82]. Dabei werden diejenigen Martensitvarianten bevorzugt, die günstig zur Spannungsrichtung orientiert sind [2]. Ist die zur Umorientierung notwendige Spannung für alle Martensitvarianten in etwa gleich groß, resultiert aus der Umorientierung ein fast konstantes Plateau in der Spannung-Dehnung-Antwort [2]. Durch Entlastung der Probe kommt es zu einer elastischen Rückverformung, die nicht mit einer erneuten Umorientierung des Martensits verbunden ist, so dass die Probe im entzwilligten Zustand verbleibt [3]. Wird die Probe nun über A_f erhitzt, wandelt der Martensit in die austenitische Hochtemperaturphase um und die durch das Entzwilligen entstandenen Dehnungsanteile werden reversibel zurückgeformt [2,3]. Zuletzt wird die Probe im spannungsfreien Zustand unter M_f abgekühlt, so dass sich die Probe wieder im verzwilligten Ausgangszustand befindet.

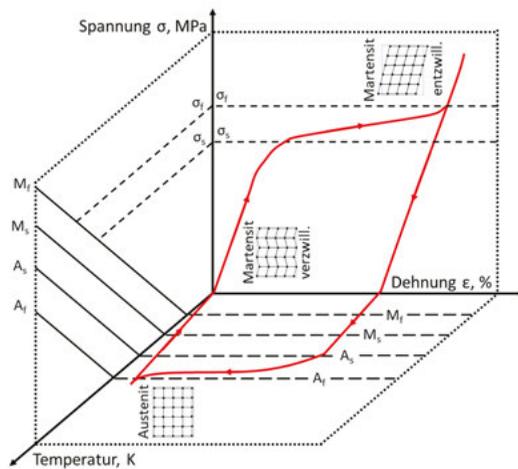


Abbildung 2-6 Schematisches Spannung-Dehnung-Temperatur-Diagramm zur Veranschaulichung des Einwegeffekts.

Der Zweivegeeffekt

Im Gegensatz zum Einvegeeffekt beruht die Dehnungsänderung beim Zweivegeeffekt auf einer rein thermisch induzierten Phasenumwandlung. Wie in Abbildung 2-7 verdeutlicht, kann bei diesem Effekt durch Aufheizen über A_f und Kühlen unter M_f zwischen zwei Dehnungszuständen geschaltet werden. Die martensitische Phasenumwandlung ist allerdings nur mit einer Formänderung verbunden, wenn bestimmte, für die Ausdehnung günstig orientierte Martensitvarianten gegenüber anderen präferiert werden [8]. Die Variantenauswahl erfolgt entweder durch intrinsische Spannungsfelder (intrinsischer Zweivegeeffekt) oder durch von außen aufgebrachte mechanische Spannungen (extrinsischer Zweivegeeffekt) [2]. Für den intrinsischen Zweivegeeffekt werden gezielt Versetzungen und/oder Ausscheidungen durch thermomechanische Prozesse eingebracht, um bestimmte Martensitvarianten bevorzugt zu aktivieren [9]. Dieser Vorgang wird Trainieren genannt und kann unter anderem aus plastischer Verformung, einer Auslagerungswärmebehandlung unter Behinderung der Wärmeausdehnung, thermischem Zyklieren oder dem Einbringen von Ausscheidungen bestehen [9]. Beim extrinsischen Zweivegeeffekt erfolgt die Martensitauswahl durch die Richtung der aufgebrachten Spannung. Dafür ist eine Spannung $> \sigma_f$ notwendig, die zum Entzwillen des selbsakkommodierten Martensits ausreichend ist [3]. Der extrinsische Zweivegeeffekt wird häufig für die Anwendung als Aktor genutzt, wobei die notwendige Spannung zumeist durch eine Rückstellfeder aus Stahl realisiert wird [2].

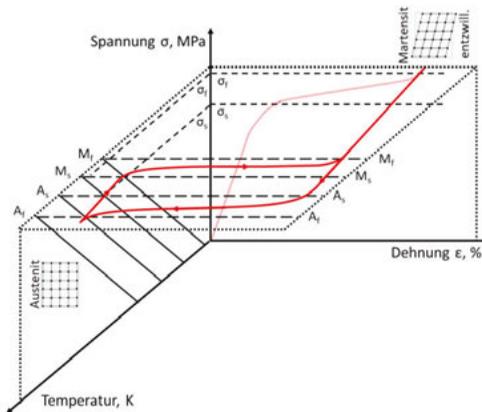


Abbildung 2-7 Schematisches Spannung-Dehnung-Temperatur-Diagramm zur Veranschaulichung des extrinsischen Zweivegeeffekts.

Die Pseudoelastizität

Der Effekt, dass eine in Folge einer mechanischen Beanspruchung, scheinbar plastisch verformte Probe ihre Ursprungsform durch die rein mechanische Entlastung der Probe zurückgewinnt, wird Pseudoelastizität genannt [9]. Die Pseudoelastizität dient als Überbegriff für das sogenannte gummiartige Verhalten (engl. *rubber-like behavior*), bei dem Zwillingsgrenzen reversibel im martensitischen Zustand bewegt werden, und für die Superelastizität, bei der die reversible Formänderung mit einer martensitischen Umwandlung verbunden ist [9]. Da die Nomenklatur in der Literatur teilweise unterschiedlich ist und die Betrachtung der Pseudoelastizität in dieser Arbeit immer mit einer martensitischen Umwandlung einhergeht, sollen die Begriffe Pseudoelastizität und Superelastizität im Folgenden als Synonyme angesehen werden. Ausgangszustand für die Pseudoelastizität ist ein austenitisches Grundgefüge ($A_f < T < M_D$) [8,9]. Wie in Abbildung 2-8 gezeigt, verschieben sich die Umwandlungstemperaturen gemäß der CC-Beziehung durch das Aufbringen einer äußeren Spannung.

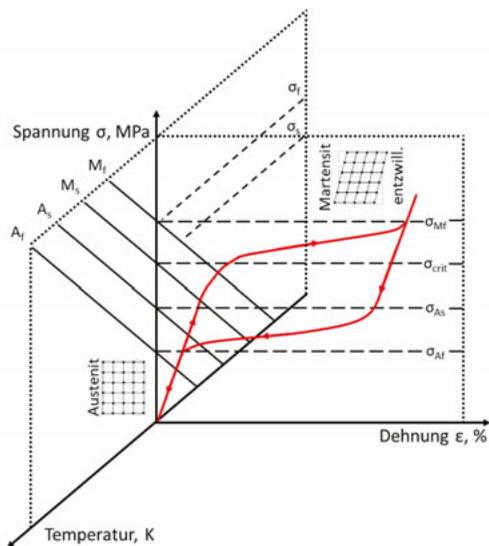


Abbildung 2-8 Schematisches Spannung-Dehnung-Temperatur-Diagramm zur Veranschaulichung der Pseudoelastizität.

Wird eine kritische Spannung σ_{crit} erreicht, kommt es zur spannungsinduzierten martensitischen Umwandlung (Spannungsinduzierter Martensit, SIM von engl. *stress induced martensite*) [3]. Durch die weitere Belastung der Probe erhöht sich der Volumenanteil des Martensits bis das

gesamte Volumen bei Überschreiten der Spannung σ_{Mf} umgewandelt ist [3,8]. In der Spannungs-Dehnung-Hysterese spiegelt sich die Umwandlung in einem ausgeprägten Spannungsplateau wieder, an dessen Ende sich eine elastische Verformung des Martensits anschließt [2,3]. Durch Entlasten der Probe kommt es zur Rückumwandlung in die autenitische Phase, die im Idealfall mit einer vollständigen Reversibilität der aufgebrauchten Verformung einhergeht [3,8,9].

2.1.4 Funktionale Ermüdungseigenschaften von Formgedächtnislegierungen

Üblicherweise wird unter Ermüdung die fortschreitende, strukturelle Schädigung eines Werkstoffs durch wiederholtes Anlegen einer äußereren Spannung oder Dehnung verstanden [84]. Durch die zyklische Beanspruchung sinken die Belastungsgrenzen der Bauteile stark ab. Dabei sind neben der Spannungs- bzw. Dehnungsamplitude auch andere Faktoren wie die Mittelspannung / -dehnung, die Beanspruchungsart, die Umgebungsbedingungen und die Probengeometrie für die Lebensdauer der Bauteile ausschlaggebend [85]. Neben der klassischen strukturellen Ermüdung tritt bei Formgedächtnislegierungen ein weiterer Aspekt der Ermüdung auf, die funktionale Ermüdung. Dabei umfasst der Begriff die mikrostrukturellen Prozesse, die mit einer wiederholten thermoelastischen martensitischen Phasenumwandlung verbunden sind und die zu einer Verringerung der Formgedächtniseffekte führen [86]. In der Regel tritt eine vollständige Degradation der funktionalen Eigenschaften vor dem strukturellen Versagen von FGL ein, so dass die Erforschung der funktionalen Ermüdung von besonderer Bedeutung für die Beurteilung der Ermüdungseigenschaften von FGL ist. Viele Mechanismen, die für die funktionale Ermüdung verantwortlich sind, gelten auf Grund der ihnen gemeinsamen thermoelastischen, martensitischen Umwandlung sowohl für den Einwegeffekt, für den Zweiwegereffekt, als auch für die Pseudoelastizität [87]. Im Folgenden wird daher auf Grund des in dieser Arbeit betrachteten Legierungssystems insbesondere auf die zyklische Stabilität des pseudoelastischen Effekts bei RT eingegangen, wohingegen auf Diffusion beruhende funktionale Ermüdungseffekte nicht berücksichtigt werden. In Abbildung 2-9 sind verschiedene Kenngrößen zur Beschreibung der funktionalen Degradation des pseudoelastischen Effekts definiert.

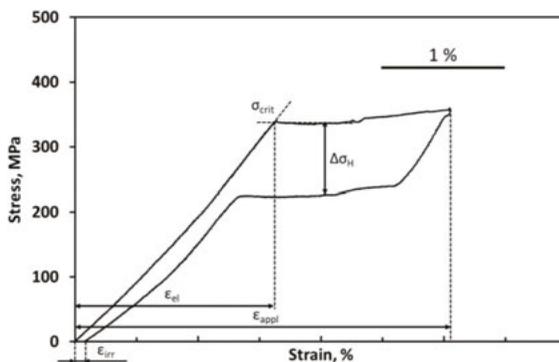


Abbildung 2-9 Zur Definition der Kenngrößen der funktionalen Ermüdung (in Anlehnung an [88,89]). Dargestellt sind die aufgebrachte Dehnung ϵ_{app} , die elastische Dehnung ϵ_{el} , die irreversible Dehnung ϵ_{irr} , die kritische Umwandlungsspannung σ_{crit} und die Breite der Spannungshysteresis bei 2% Dehnung $\Delta\sigma_H$.

Bereits in den 80er Jahren wurde durch Myazaki et. al [90] die funktionale Ermüdung des pseudoelastischen Effekts in Ni-Ti untersucht. Abbildung 2-10 zeigt, wie mit steigender Zyklenzahl die kritische Umwandlungsspannung σ_{crit} sinkt, die kumulierte irreversible Dehnung ϵ_{irr} zunimmt und die Breite der Spannungshysteresis $\Delta\sigma_H$ abnimmt. Dieses Verhalten ist charakteristisch für viele FGL, wie z.B. kupferbasierte [82,91,92], cobaltbasierte [93,94] oder eisenbasierte FGL [65,67].

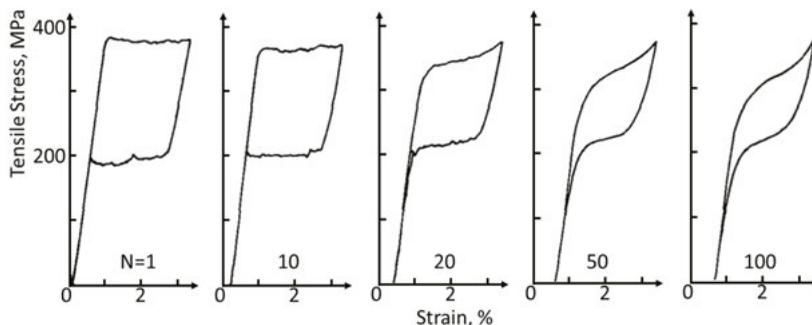


Abbildung 2-10 Spannung-Dehnung-Diagramme einer bei RT getesteten Ni-Ti Probe mit 50,5 at.-% Nickel für $N = 1, 10, 20, 50$ und 100 Zyklen [90]. Die Drahtprobe wurde zuvor bei 1000°C für 1h lösungsgeglüht und anschließend im Ofen abgekühlt.

Es konnte gezeigt werden, dass der Grad der Degradation stark von der notwendigen Spannung zur martensitischen Umwandlung und somit gemäß der CC-Beziehung unter anderem von der Versuchstemperatur abhängig ist [90], d.h. dass mit steigender Spannung bzw. Testtemperatur eine stärkere funktionale Ermüdung einhergeht. Als Ursache für die Änderungen der Spannung-Dehnung-Hysterese bei einer wiederkehrenden martensitischen Umwandlung konnten Versetzungsaktivitäten identifiziert werden, die mit einer lokal ungünstigen Akkommodation der Dehnung durch den Martensit verbunden sind [90,95]. Die Spannungsfelder der Versetzungsstrukturen erleichtern die erneute martensitische Umwandlung und führen letztendlich zu einer mechanischen Stabilisierung des Martensits [90,95,96]. Aus den Ergebnissen wurde geschlossen, dass sich die zyklische Stabilität verbessert, wenn die Streckgrenze der austenitischen Matrix und damit der Widerstand gegen Versetzungsbildung bzw. -gleiten erhöht werden kann [87]. In zahlreichen Studien wurde deshalb der Effekt unterschiedlicher thermomechanischer Behandlungen auf die zyklische Stabilität und die Veränderung der Umwandlungstemperaturen von Ni-Ti untersucht [90,97–102]. Es stellte sich heraus, dass durch Auslagerungen eingebrachte Ausscheidungen einen erheblichen Einfluss auf die Umwandlungscharakteristika von Ni-Ti haben [103–105]. Insbesondere nanometrische Ti_3Ni_4 -Ausscheidungen bringen Spannungsfelder in die Matrix ein und verändern gleichzeitig lokal die chemische Zusammensetzung der Matrix (vgl. Abbildung 2-11) [106,107].

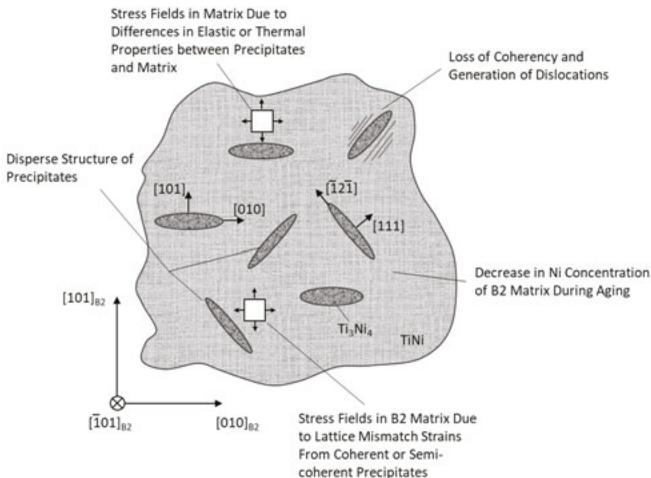


Abbildung 2-11 Schematische Darstellung möglicher Interaktionen zwischen Ti_3Ni_4 -Teilchen und Matrix in einer nickelreichen Ni-Ti-FGL [106].

Je nach Größe und Kohärenz können die Ausscheidungen einen positiven oder negativen Effekt haben. So konnte gezeigt werden, dass kleine kohärente Ti_3Ni_4 -Teilchen mit einer Größe von etwa 10 nm zu einer Verbesserung der funktionalen Ermüdungseigenschaften von Ni-Ti führten, während 500 nm große, inkohärente Teilchen durch eine erhöhte Versetzungsaktivität die funktionalen Ermüdungseigenschaften verschlechterten [108]. Trotz der Verbesserung der funktionalen Eigenschaften in der globalen Betrachtung wurde allerdings auch bei den etwa 10 nm großen Teilchen eine Interaktion zwischen Ausscheidungsteilchen und Martensit in Form einer zerklüfteten Phasengrenze zwischen Matrix und Martensitplatten beobachtet, die zu einer Stabilisierung des Martensits beitrug [108]. Neben der Bedeutung der Teilchen hatte die Orientierung der getesteten Ni-Ti-Einkristalle ebenfalls einen großen Einfluss auf die funktionalen Eigenschaften (Veranschaulichung des Orientierungseinflusses für eine Cu-Al-Ni FGL in Anhang Abbildung A-1). Dies konnte zum einen auf die in der jeweiligen Orientierung aktivierbaren Gleitsysteme und zum anderen auf die Auswahl und Anzahl der aktivierten Martensitvarianten zurückgeführt werden [108]. Eine erhöhte Versetzungsaktivität fand vor allem dort statt, wo unterschiedliche Martensitvarianten miteinander agierten [102,109]. Für Betrachtung der Anisotropie für das in dieser Arbeit betrachtete Fe-Mn-Al-Ni Legierungssystem sei zudem an dieser Stelle auf Kapitel 2.2.3 verwiesen.

Wie bereits in Kapitel 1 erläutert, werden geordnete nanometrische kohärente Teilchen auch in eisenbasierten FGL dazu genutzt, die ursprünglich nicht-thermoelastische Phasenumwandlung in eine thermoelastische Phasenumwandlung zu überführen [33,48]. Im Jahr 2010 konnte so erstmals in einer Fe-Ni-Co-Al-X-FGL (X = Ta, Nb, Ti) bei RT ein pseudoelastischer Effekt in einer ähnlichen Größenordnung wie bei Ni-Ti beobachtet werden [50]. Dazu wurden feine kohärente γ' -Teilchen mit einer geordneten $L1_2$ -Struktur in eine ungeordnete γ -Matrix eingebracht [50,52]. In $\{001\}$ -orientierten Einkristallen konnte die funktionale Degradation des pseudoelastischen Effekts von Fe-Ni-Co-Al-Ta in Zugversuchen unter anderem auf die Martensitvarianteninteraktion und die Interaktion der Ausscheidungen mit dem Martensit zurückgeführt werden [67]. An den Grenzflächen interagierender Martensitvarianten wurden Verzerrungen und Anhäufungen von Versetzungsstrukturen beobachtet, die zu einem hohen Anteil zur Stabilisierung des Martensits beitrugen. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass in der Nähe von Ausscheidungen stabilisierter Martensit vorlag. Dies wurde durch eine multiple Scherung der Teilchen bei der Aktivierung mehrerer Martensitvarianten erklärt, in Folge dessen es zu Versetzungsaktivitäten und schließlich zu einer Martensitstabilisierung kommt [67,110].

Die auf Basis von Ni-Ti und Fe-Ni-Co-Al-X ($X = \text{Ta, Nb, Ti}$) gewonnenen Erkenntnisse zeigen, dass die funktionalen Ermüdungserscheinungen von FGL stark mit Versetzungsaktivitäten verknüpft sind. Diese führen zu irreversiblen plastischen Verformungen und zu einer Stabilisierung von martensitischen Strukturen. Die Mechanismen, die für die Versetzungsentstehung verantwortlich sind, haben allerdings vielfältige Ursprünge. Bislang konnten mindestens drei Mechanismen identifiziert werden, die sich kritisch auf das funktionale Ermüdungsverhalten auswirken:

- Die Interaktion zwischen austenitischer Matrix und Martensit durch einen unzureichenden Akkommodationsprozess zwischen beiden Phasen während der Umwandlung. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die inneren Spannungen nicht durch Zwillingsbildung abgebaut werden können und/oder wenn die Verzerrung zwischen den beteiligten Phasen zu groß ist [73,111–116].
- Die Interaktion zwischen mehreren nicht korrespondierenden Martensitvarianten, die zu einer Verzerrung der austenitischen Matrix führen, in Folge dessen es zu Versetzungsaktivitäten und einer Stabilisierung des Martensits kommt.
- Die Interaktion von feinen kohärenten Ausscheidungen und groben inkohärenten Ausscheidungen mit den Martensitvarianten.

2.1.5 Korngrenzdesign in Formgedächtnislegierungen

Ein weiterer Aspekt, der in vielen FGL Systemen einen erheblichen Einfluss auf das funktionale Verhalten hat, sind die Charakteristika der Korngrenzstrukturen [50,93,117–125]. So wurde insbesondere in kupferbasierten FGL festgestellt, dass sowohl die Korngrenzanteile, die Morphologie der Korngrenzen, die Ausrichtung der Korngrenzen in Bezug zur Lastrichtung (LD, von engl. *loading direction*) sowie die Missorientierung der Korngrenzen (Kleinwinkel vs. Großwinkel) einen erheblichen Einfluss auf die pseudoelastischen Eigenschaften haben [125]. In verschiedenen Studien konnte gezeigt werden, dass eine Verringerung der Korngrenzanteile, d.h. der Korngrenzfläche im Verhältnis zur Gesamtoberfläche, durch eine Steigerung der Korngröße einen positiven Effekt auf die Reversibilität, die erreichbaren Umwandlungsdehnungen und das Versagensverhalten von kupferbasierten FGL haben [117–123]. Es stellte sich heraus, dass insbesondere Korngrenztripelpunkte für das funktionale Verhalten kritisch sind, da sie zu Spannungskonzentrationen führen, in deren Folge eine Vielzahl von miteinander ungünstig

agierender Martensitvarianten aktiviert werden [117–119]. Dagegen sind senkrecht oder parallel zur LD liegende Korngrenzen sowie möglichst geringe Missorientierungen zwischen den Körnern für ein gutes pseudoelastisches Verhalten von Vorteil [125,126].

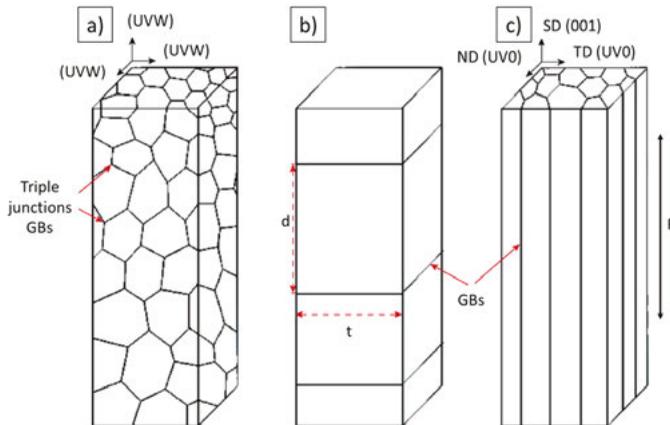


Abbildung 2-12 Schematische Darstellung verschiedener Korngrenzstrukturen [125]. (a) Polykristalline Struktur, (b) Bambusstruktur und (c) säulenartige Struktur.

Neben Einkristallen konnten vor allem in den in Abbildung 2-12 dargestellten Bambusstrukturen (Oligokristallen) und säulenartigen Strukturen (engl. *columnar structures*) gute pseudoelastische Eigenschaften gezeigt werden [125]. Als Ursachen für die schlechteren Eigenschaften in polykristallinen Zuständen wurden der hohe Anisotropiefaktor der kupferbasierten FGL und die hohe Anisotropie der Umwandlungsdehnung der verschieden orientierten Körner angeführt [93,117–119,125]. So beträgt der als

$$A = \frac{2G(1 + \nu)}{E} \quad (2.12)$$

definierte Anisotropiefaktor (wobei G der Schubmodul, E der Elastizitätsmodul und ν die Poissonzahl) bei den kupferbasierten FGL zwischen 13 und 15, während der Anisotropiefaktor von Ni-Ti lediglich 2 beträgt [125]. Die aus der Anisotropie resultierenden Spannungskonzentrationen an den Korngrenzen können Umwandlungshemmnisse (engl. *constraints*), die Entstehung miteinander ungünstig agierender Martensitvarianten oder eine Rissbildung entlang der Korngrenzen zur Folge haben [93,117–119,125]. Der Einfluss der Korngrenzstrukturen ist vor allem

auch dann ausgeprägt, wenn nur eine begrenzte Anzahl an Martensitvarianten zur Dehnungsakkommodation zur Verfügung steht, wie z.B. bei Co-Ni-Ga [93,124], Fe-Ni-Co-Al-X ($X = \text{Ta, Nb, Ti}$) [52] oder Fe-Mn-Al-Ni-X ($X = \text{Cr, Ti}$) [71,73,74].

2.1.6 Abnormales Kornwachstum in Formgedächtnislegierungen

Um die unvorteilhaften Einflüsse der anisotropen Eigenschaften in FGL zu minimieren, steht die Korngrenz- und Kornorientierungsmodifikation mittels thermomechanischer Prozesse im Fokus einer Vielzahl von Veröffentlichungen [50,60,61,63,64,120,123,126–132]. Neben einer möglichst günstigen Orientierung der vorhandenen Körner, ist die zuvor beschriebene Minimierung der Korngrenzfläche oftmals ein entscheidender Faktor zur Erlangung eines guten funktionalen Verhaltens. Um den Einfluss von Korngrenzen gänzlich auszuschließen, werden in vielen Studien daher einkristalline Zustände untersucht [51–56,59,65–67,71,73,94,109,133–139]. Die Herstellung von Einkristallen mittels konventioneller Methoden, wie z.B. der Bridgman-Stockbarger-Methode [140,141] oder des Czochralski-Verfahrens [142], ist jedoch komplex und kostenintensiv und birgt Grenzen hinsichtlich der Größe und der Form der Einkristalle, so dass die Herstellung für großtechnische Anwendungen oftmals ungeeignet ist.

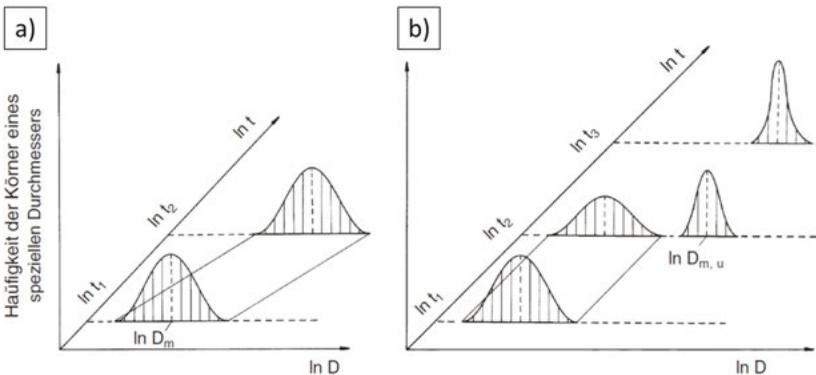


Abbildung 2-13 Schematische Darstellung der stetigen und unstetigen Kornvergrößerung [83]. Häufigkeitsverteilung der Körner über den Korndurchmesser D bei (a) stetigem und (b) unstetigem Kornwachstum für unterschiedliche Zeitpunkte t der Wärmebehandlung.

Eine im Hinblick auf das in dieser Arbeit betrachtete Legierungssystem interessante Alternative zur Herstellung grobkörniger, oligokristalliner Kornstrukturen ist die unstetige Kornvergröße-

nung, oftmals auch als sekundäre Rekristallisation oder abnormales Kornwachstum bezeichnet [83,143–145]. Im Gegensatz zu einer stetigen Kornvergrößerung, bei der sich, wie in Abbildung 2-13 (a) dargestellt, die Korngrößenverteilung gleichmäßig zu größeren Korndurchmessern verschiebt, entsteht bei unstetiger Kornvergrößerung eine bimodale Verteilung der Korndurchmesser (vgl. Abbildung 2-13 (b)). Dabei bleibt die Korngrößenverteilung der aufgezehrten Körner unverändert, bis das unstetige Kornwachstum abgeschlossen ist und der Peak der aufgezehrten Körner komplett verschwindet [83]. Die sekundäre Rekristallisation ist also vor allem dadurch gekennzeichnet, dass einige wenige Körner auf Kosten der umliegenden Körner wachsen [145–151]. Ob eine stetige oder eine unstetige Kornvergrößerung stattfindet, ist von vielfältigen Bedingungen abhängig, beispielsweise davon in wie weit das normale Kornwachstum durch Zweitphasenpartikel oder Oberflächeneffekte unterdrückt wird oder ob die Beweglichkeit einzelner Korngrenzen, z.B. durch Texturierungseffekte, erhöht wird [145,152]. Eine besondere Form des abnormalen Kornwachstums, die für das in dieser Studie untersuchte Legierungssystem von großer Bedeutung ist, wurde Ende der 1980er Jahre bzw. Anfang der 1990er Jahre erstmals bei einer Fe-Cr-Co-Mo-Legierung beobachtet [153–155] und von Omori et al. [76] 2013 auf eine Cu-Al-Mn-FGL übertragen und systematisch beschrieben. In letzt genannter Studie wurde gezeigt, dass einzelne Körner der Cu-Al-Mn-FGL unstetig gewachsen waren, nachdem eine zyklische Wärmebehandlung (CHT, von engl. *cyclic heat treatment*) zwischen einem Hochtemperatur-Einphasengebiet und einem Tieftemperatur-Zweiphasengebiet durchgeführt wurde (vgl. Abbildung 2-14). Als Quelle der Triebkraft für das abnormale Kornwachstum konnten Subkornstrukturen identifiziert werden, die sich während des thermischen Zyklierens innerhalb der Kornstrukturen bildeten. Wie in Abbildung 2-14 (c) zu sehen, führt das Ausscheiden der Zweitphase in der Matrix durch Abkühlen unter die Solvuslinie der Hochtemperaturphase zu großen Missorientierungen innerhalb der Matrix, in dessen Folge sich nach einem erneuten Aufheizen über die Solvuslinie die Subkornstrukturen innerhalb der Körner der Hochtemperaturphase bilden. Diese sind durch eine Missorientierung von wenigen Grad in Bezug auf die durchschnittliche Kornorientierung gekennzeichnet. Es wird vermutet, dass Versetzungen, die auf Grund des Verlusts der Kohärenz zwischen Zweitphase und Matrix entstehen, für die Bildung der Subkornstrukturen verantwortlich sind [76].

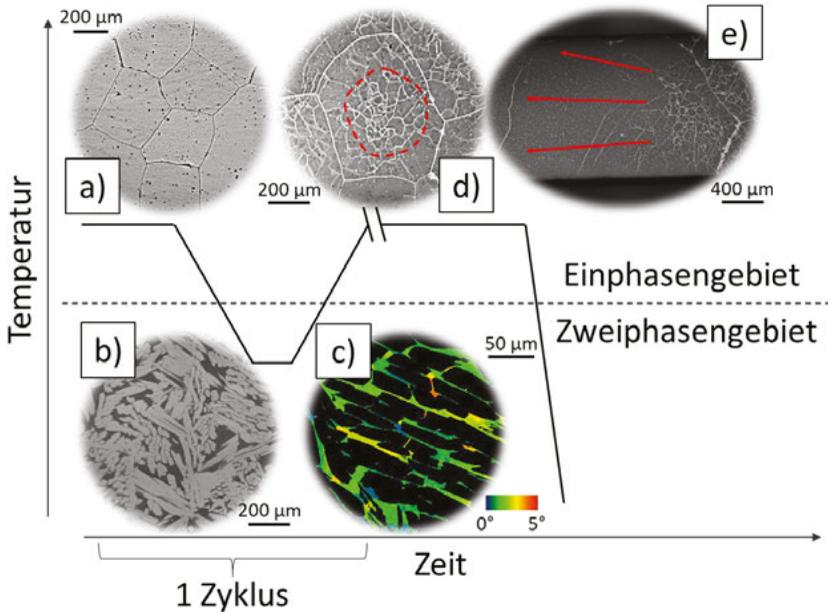


Abbildung 2-14 Schematische Darstellung des Zeit-Temperaturverlaufs eines AGG Wärmebehandlungszyklus. Die Gefügeaufnahmen zeigen exemplarisch (a) die Korngröße am Ende der ersten Haltezeit, (b) die Mikrostruktur im Zweiphasengebiet sowie (c) eine Darstellung der Abweichung von der Referenzkornorientierung (GROD, von engl. Grain Reference Orientation Deviation) in der Matrix. In (d) sind die Subkornstrukturen direkt nach dem Aufheizen ins Einphasengebiet gezeigt und in (e) ein abnormal gewachsenes Korn.

In Abbildung 2-14 (d) wird anhand der rot gestichelten Linie verdeutlicht, dass die Subkornstrukturen eine höhere Dichte im Korninneren im Vergleich zu den äußeren Bereichen, d.h. in der Nähe der Großwinkelkorn Grenzen, aufweisen [78]. Wird die Temperatur im Einphasengebiet gehalten, beginnen die Körner zunächst stetig zu wachsen, bis die Korn Grenzen eines Korns die Subkornstrukturen eines der Nachbarkörner erreicht [78]. Die Substrukturen stellen dann die notwendige Energie bereit, um ein un stetiges Kornwachstum zu initiieren und die umliegenden Körner werden durch das abnormal wachsende Korn aufgezehrt [76,77,156]. Es wird vermutet, dass das Korn, welches als erstes die Bereiche mit niedriger Subkornstruktur dichte (LDZs, von engl. low density zones) der Nachbarkörner überwindet, auf Grund der zusätzlichen Triebkraft einen Wachstumsvorteil gegenüber den anderen Körnern besitzt [78]. In den Berei-

chen, in die das Korn hineingewachsen ist, sind zudem keine Substrukturen mehr zu beobachten (vgl. Abbildung 2-14 (e)) [76,77]. Durch Wiederholen des Vorgangs können so große oligokristalline und einkristalline Kornstrukturen erzeugt werden [76,78,156].

Unter energetischen Gesichtspunkten ist eine Kornwanderung immer mit einer Änderung der Gibbs Energie ΔG_{KG} verbunden [83,145]:

$$\Delta G_{KG} = - p_{KG} \times V_{KG} \quad (2.13)$$

wobei p_{KG} als mechanische Spannung auf die Korngrenze betrachtet werden kann und V_{KG} das überstrichene Korngrenzvolumen darstellt. Die treibende Kraft bei Kornvergrößerungserscheinungen wird durch die Korngrenzen selbst aufgebracht und resultiert insbesondere aus der Verringerung der Korngrenzfläche [83]. Dabei kann die mechanische Spannung auf die Korngrenze durch den Radius r des beteiligten Kornes und durch die spezifische Korngrenzenenergie γ ausgedrückt werden [83]. Aus Gleichung (2.13) ergibt sich für die Änderung der Gibbs Energie somit:

$$\Delta G_{KG} = - V_{KG} \gamma \frac{c}{r} \quad (2.14)$$

wobei c eine dimensions- und radienabhängige Konstante ist [145,157]. Wird ein zellenbasiertes Modell zu Grunde gelegt, bei dem jede Zelle ein Korn bzw. Subkorn repräsentiert und wird das Wachstumsverhalten eines bestimmten Kornes betrachtet, dann wird das Korn durch den Radius r_a und den Typ der Korngrenze (Missorientierung der Großwinkelkorngrenze θ_h , spezifische Korngrenzenenergie γ_h und Korngrenzmobilität M_h) charakterisiert (vgl. Abbildung 2-15) [145,157,158].

Die umliegenden Zellen werden mit einem Durchschnittsradius r_n und den bereits genannten Parametern des Korngrenztyps beschrieben [145,157]. Hinzu kommen die Subkornstrukturen, die mit Hilfe des Durchschnittsradius der Subkörner r_s sowie mit Hilfe der spezifischen Subkornkorngrenzenenergie γ_s und der Subkornmissorientierung θ_s abgebildet werden.

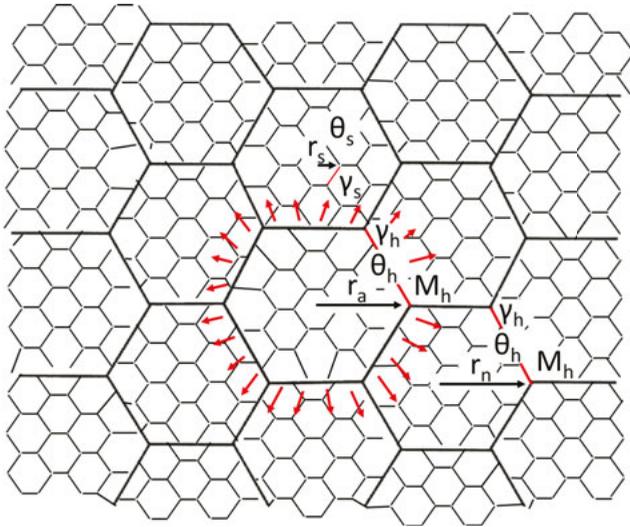


Abbildung 2-15 *Schematische Darstellung des zellenbasierten Modells zur Beschreibung des AGG basierend auf energetischen Betrachtungen (in Anlehnung an [157]).*

Die Änderung der Gibbs Energie ΔG_{AGG} als Triebkraft für das AGG durch eine zyklische Wärmebehandlung setzt sich aus einem durch normales Kornwachstum ΔG_h aufgebrachten Anteil und einen durch die Subkörner aufgebrachten Anteil ΔG_s zusammen [77,78], so dass gilt:

$$\Delta G_{AGG} = \Delta G_h + \Delta G_s \quad (2.15)$$

Wird zunächst das normale Kornwachstum ΔG_h betrachtet, wird der Term aus der Differenz zwischen Änderung der Gibbs Energie der umliegenden Körner n, die aufgezerrt werden, und Änderung der Gibbs Energie des wachsenden Kornes a analog zu Gleichung (2.14) gebildet:

$$\Delta G_h = V_{KG} \gamma_h \frac{c_n}{r_n} - V_{KG} \gamma_h \frac{c_a}{r_a} = V_{KG} \gamma_h \left(\frac{c_n}{r_n} - \frac{c_a}{r_a} \right) \quad (2.16)$$

Der Anteil der durch die aufgezehrten Subkornstrukturen entsteht, kann analog als

$$\Delta G_s = V_{KG} \gamma_s \frac{c_s}{r_s} \quad (2.17)$$

beschrieben werden, wobei für den Zusammenhang zwischen spezifischer Subkorngrenzenenergie γ_s und spezifischer Korngrenzenenergie γ_h folgende Read-Shockley Gleichung genutzt werden kann [145,157,159]:

$$\gamma_s = \gamma_h \frac{\theta_s}{\theta_h} \left(1 - \ln \frac{\theta_s}{\theta_h} \right) \quad (2.18)$$

Werden die Gleichungen (2.16) und (2.17) in Gleichung (2.15) eingesetzt, ergibt sich für die Änderung der Gibbs Energie während des AGG:

$$\Delta G_{AGG} = \Delta G_h + \Delta G_s = V_{KG} \gamma_h \left(\frac{c_n}{r_n} - \frac{c_a}{r_a} \right) + V_{KG} \gamma_s \frac{c_s}{r_s} \quad (2.19)$$

Wird im ersten Zyklus während des Aufheizens aus dem Zweiphasengebiet in das Einphasengebiet eine homogene Korngrößenverteilung angenommen, dann gilt $r_n = r_a$, $c_n = c_a = 1$ und $c_s = 1,5$ [77,78,145,157]. Es ist ersichtlich, dass in diesem Fall nur die Subkornstrukturen die Triebkraft für das abnormale Kornwachstum bereitstellen. Es gilt:

$$\Delta G_{AGG}^{r_n=r_a} = \Delta G_s = V_{KG} \gamma_s \frac{1,5}{r_s} \quad (2.20)$$

In den nachfolgenden Zyklen ist der Radius des wachsenden Korns viel größer als der durchschnittliche Radius der schrumpfenden Körner, d.h. $r_a \gg r_n$. Nimmt man als Grenzwert eine unendliche Korngröße des wachsenden Korns an, dann gilt $r_a \rightarrow \infty$, $c_s = c_n = 1,5$ und $c_a = 1$ [77,78,145,157]. Für die maximale Triebkraft ergibt sich daraus:

$$\Delta G_{AGG}^{r_n \ll r_a} = \Delta G_h + \Delta G_s = V_{KG} \gamma_h \frac{1,5}{r_n} + V_{KG} \gamma_s \frac{1,5}{r_s} \quad (2.21)$$

Mit Hilfe der Änderung der Gibbs Energie ΔG_{AGG} und der Korngrenzmobilität M_h kann die Wachstumsgeschwindigkeit der Körner bestimmt werden:

$$\frac{dr_a}{dt} = \Delta G_{AGG} \times M_h \quad (2.22)$$

Hierbei kann die Korngrenzmobilität mittels des Diffusionskoeffizienten der Korngrenze D_{KG} , der Dicke der Korngrenze δ , der Gaskonstanten R und der oberen Haltetemperatur T folgendermaßen berechnet werden:

$$M_h = \frac{D_{KG}}{\delta RT} \quad (2.23)$$

Aus der energetischen Betrachtung wird deutlich, dass sowohl die Größe als auch die Missorientierung der Subkörner einen erheblichen Einfluss auf die Triebkraft des abnormalen Kornwachstums haben. Nach Gleichung (2.18) und Gleichung (2.19) gilt: je kleiner die Subkornstrukturen bzw. je größer die Missorientierung der Subkörner, desto höher die für das Wachstum zur Verfügung stehende Triebkraft.

2.2 Das Fe-Mn-Al-Ni Legierungssystem

Im Folgenden wird der Stand der Forschung im Hinblick auf das Legierungsdesign, den Umwandlungspfad, den Einfluss der Kornorientierung und der Korngröße, das abnormale Kornwachstum, die Temperaturabhängigkeit der martensitischen Umwandlung und den Einfluss von nanoskaligen Ausscheidungen auf das pseudoelastische Verhalten der quaternären Fe-Mn-Al-Ni FGL dargelegt.

2.2.1 Legierungsdesign und thermodynamische Betrachtung

Als eine der vielversprechensten eisenbasierten FGL durchläuft Fe-Mn-Al-Ni eine thermoelastische Umwandlung zwischen einer austenitischen α -Hochtemperaturphase (A2 – krz) und einer martensitischen γ' -Tiefemperaturphase (A1 – kfz) [68]. Zwar ist der Ursprung der ungewöhnlichen Phasenumwandlung des Legierungssystems sowie der Einfluss der chemischen Zusammensetzung weiterhin Gegenstand der Forschung [160], allerdings steht die Umwandlung in enger Verbindung mit der Stabilisierung der γ -Phase im unteren Temperaturbereich und der Ausweitung des α -Phasengebiets bei erhöhten Temperaturen [161]. Wie in Abbildung 2-16 für das ternäre per CALPHAD Methode (engl. *Calculation of Phase Diagrams*) berechnete System Fe-Mn-Al dargestellt, ist die Erhöhung des Mangangehalts neben der Stabilisierung der γ -Phase auch mit einer Absenkung der Curie-Temperatur T_C^a , die den Übergang von ferromagnetischem zu paramagnetischem Materialverhalten markiert, verbunden [68]. Die damit einhergehende Änderung des magnetischen Beitrags zur Gibbs Energie kann aus thermodynamischer Sicht das ungewöhnliche Umwandlungsverhalten erklären.

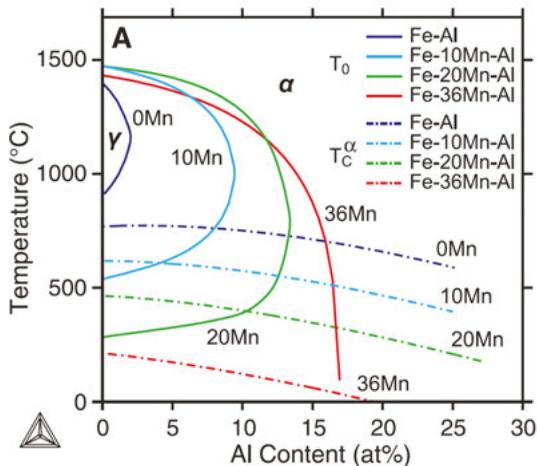


Abbildung 2-16 *Thermodynamische Analyse des Fe-Mn-Al Systems mittels CALPHAD Methode [68]. Die durchgezogenen Linien zeigen die T_0 -Temperaturen zwischen α und γ für verschiedene Mangangehalte aufgetragen über den Aluminiumgehalt. Die Strichpunktlinien zeigen die Curie-Temperaturen T_C für ebendiese Legierungen über den Aluminiumgehalt.*

In Abbildung 2-17 ist die Differenz der Gibbs Energie zwischen α -Phase G^α und γ -Phase G^γ von reinem Eisen über die Temperatur dargestellt. Darüber hinaus sind sowohl die nicht magnetischen als auch die magnetischen Anteile der Differenz der Gibbs Energien separat aufgeführt. Für die Gibbs Energie einer Phase gilt in diesem Fall folgende Gleichung:

$$G = G_{\text{mag}} + G_{\text{non-mag}} \quad (2.24)$$

Wird die Differenz der Gibbs Energien gebildet, folgt:

$$(G^\alpha - G^\gamma)_{\text{total}} = (G^\alpha - G^\gamma)_{\text{mag}} + (G^\alpha - G^\gamma)_{\text{non-mag}} \quad (2.25)$$

Es ist offensichtlich, dass die γ -Phase thermodynamisch stabil ist, wenn $G^\gamma_{\text{total}} < G^\alpha_{\text{total}}$ gilt. Umgekehrt wird die α -Phase energetisch bevorzugt, wenn $G^\gamma_{\text{total}} > G^\alpha_{\text{total}}$. In Abbildung 2-17 wird deutlich, dass bei tiefen Temperaturen die Stabilisierung der α -Phase insbesondere durch den konkaven Verlauf des magnetischen Anteils hervorgerufen wird.

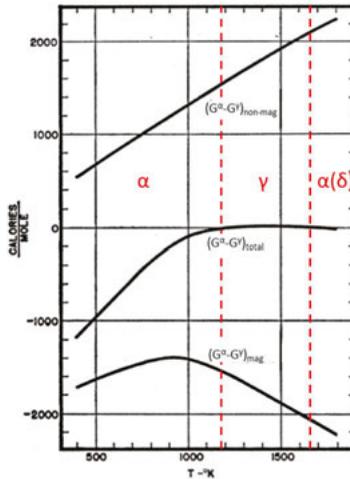


Abbildung 2-17 *Differenz der freien Gibbs Energie zwischen α - und γ -Phase von reinem Eisen als Funktion der Temperatur unter Betrachtung der magnetischen und nicht magnetischen Anteile (in Anlehnung an [162]). Die gestrichelten Linien markieren die Übergänge zwischen den Phasen.*

Wird durch die Zugabe von Mangan und Aluminium die Curie Temperatur der α -Phase T_C^α abgesenkt, sinkt der Einfluss des magnetischen Anteils und die Differenz der Gibbs Energie gleicht sich dem paramagnetischen Zustand an [161]. Dies ist in Abbildung 2-18 anhand von CALPHAD Berechnungen für die Differenz der Gibbs Energie über die Temperatur von (a) Eisen (Fe), (b) Fe-20Mn-10Al und (c) Fe-36Mn-15Al dargestellt. Im Vergleich zu Abbildung 2-17 sei darauf hingewiesen, dass die Differenz in Abbildung 2-18 als

$$\Delta G^{\alpha/\gamma} = G^\gamma - G^\alpha \quad (2.26)$$

definiert ist, d.h. die Kurven entlang der x-Achse gespiegelt sind. Aus der Abbildung geht hervor, dass mit der Abnahme von T_C^α eine Stabilisierung der γ -Phase bei tiefen Temperaturen verbunden ist und dass das α -Phasengebiet durch den steigenden Aluminiumgehalt zu tiefen Temperaturen ausgeweitet wird.

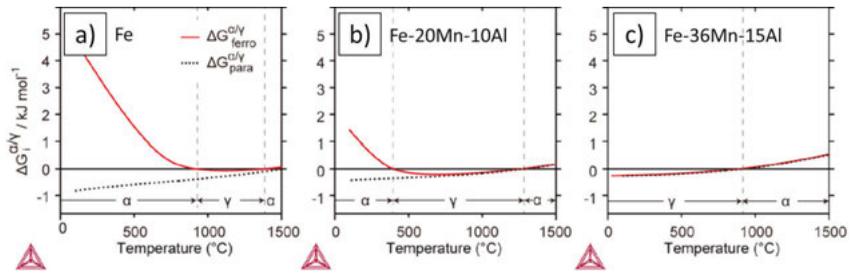


Abbildung 2-18 Per CALPHAD Methode kalkulierte Differenzen der Gibbs Energie zwischen α - und γ -Phase mit und ohne magnetischem Anteil für (a) reines Eisen, (b) Fe-20Mn-10Al- und (c) Fe-36Mn-15Al [161].

In Abbildung 2-19 ist der isotherme Schnitt des Fe-Mn-Al Phasendiagramms bei 1200°C inklusive der isothermen Linien verschiedener Curie Temperaturen der α -Phase T_C^α dargestellt. Der in blau hervorgehobene Bereich markiert die chemischen Zusammensetzungen, in denen im Fe-Mn-Al System eine martensitische Umwandlung zwischen der austenitischen α -Hochtemperaturphase und der martensitischen γ' -Tieftemperaturphase beobachtet wurde [161]. Dazu wurde rasch aus der α -Hochtemperaturphase abgeschreckt [161]. Dieser Bereich, der in der Nähe des $\alpha + \gamma$ Zweiphasengebiets liegt und niedrige T_C^α aufweist, deckt sich mit der in Abbildung 2-18 (c) betrachteten Legierungszusammensetzung, bei der die γ -Phase im unteren Temperaturbereich stabil ist.

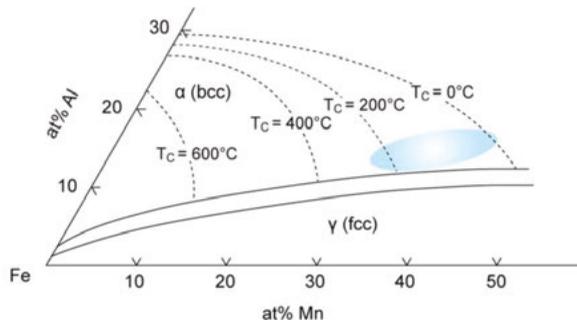


Abbildung 2-19 Isothermer Schnitt des Fe-Mn-Al Phasendiagramms bei 1200°C [161]. Die gestrichelten Linien zeigen aus Experimenten abgeschätzte Curie-Temperaturen der α -Phase T_C^α . Der blau hervorgehobene Bereich markiert die Zusammensetzungen, bei denen im Fe-Mn-Al System eine martensitische Umwandlung zwischen α - und γ' -Phase beobachtet wurde.

2.2.2 Umwandlungsmodell zwischen α - und γ' -Phase

In der Literatur gibt es verschiedene Ansätze den genauen Umwandlungspfad zwischen der austenitischen α -Hochtemperaturphase und der martensitischen γ' -Tiefemperaturphase zu beschreiben, z.B. Bain, Kurdjumow–Sachs, Pitsch, Nishiyama–Wassermann oder Greninger–Troiano. Das Bain'sche Modell, welches die Umwandlung zwischen kfz und trz Elementarzellen veranschaulicht, wurde genutzt, um Unterschiede in der Reversibilität zwischen zug- und druckbeanspruchten $\langle 001 \rangle$ -Einkristallen zu erklären [73]. In anderen Studien wurde gezeigt, dass die in Abbildung 2-20 schematisch dargestellte Kurdjumov-Sachs Orientierungsbeziehung ($\{110\}_{\text{krz}} \parallel \{111\}_{\text{kfz}}$ und $\langle 111 \rangle_{\text{krz}} \parallel \langle 110 \rangle_{\text{kfz}}$) für Fe-Mn-Al-Ni Gültigkeit besitzt [77,133].

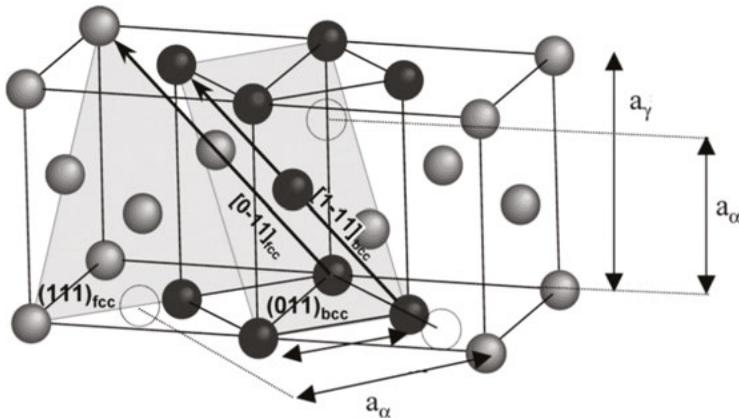


Abbildung 2-20 Schematische Darstellung der Kurdjumov-Sachs Orientierungsbeziehung [163].

Ein systematischer Vergleich der zuvor aufgeführten Orientierungsbeziehungen (Bain, Kurdjumow–Sachs, Pitsch, Nishiyama–Wassermann und Greninger–Troiano) mit mittels Elektronenrückstreuung (EBSD, von engl. *electron backscatter diffraction*) gewonnenen Ergebnissen wurde von Vallejos et al. durchgeführt [164]. Die Autoren fanden heraus, dass die Pitsch Orientierungsbeziehung ($\{011\}_{\text{krz}} \parallel \{100\}_{\text{kfz}}$ und $\langle 011 \rangle_{\text{krz}} \parallel \langle 011 \rangle_{\text{kfz}}$) die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten aufwies. Da der Unterschied zwischen Kurdjumov-Sachs und Pitsch Orientierungsbeziehung allerdings gering ist, können die Ergebnisse auch durch Ungenauigkeiten der experimentellen Messungen beeinflusst sein [72,165].

In Abbildung 2-22 sind die RSSFs von Fe-Mn-Al-Ni unter Zug- und Druckbelastung dargestellt. Es ist ersichtlich, dass bei beiden Belastungsarten die höchsten RSSFs nahe der $\langle 001 \rangle$ -Richtung und die geringsten in $\langle 111 \rangle$ -Richtung vorliegen. Das bedeutet, dass für Körner mit $\langle 001 \rangle$ -Orientierung eine wesentlich niedrigere von außen aufgebrachte Spannung zur martensitischen Umwandlung notwendig ist als für Körner, die beispielsweise eine $\langle 111 \rangle$ -Orientierung vorweisen.

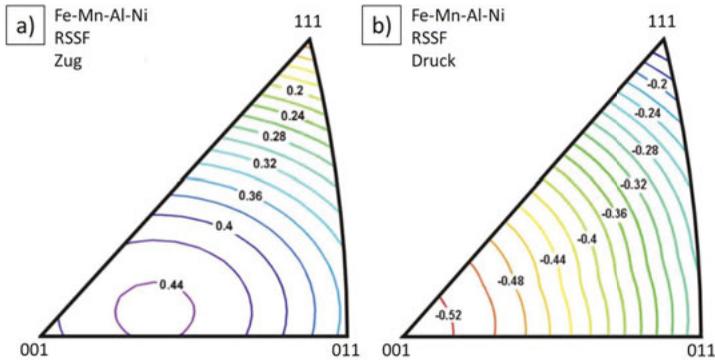


Abbildung 2-22 Inverse Polfiguren der RSSFs von Fe-Mn-Al-Ni unter (a) Zugbeanspruchung und (b) Druckbeanspruchung [168].

Zur Bestimmung der theoretischen Umwandlungsdehnungen in Abhängigkeit der Gitterorientierung, werden die experimentell ermittelten Gitterparameter der α -Phase (= 0,2903 nm [68]) und der γ' -Phase (= 0,3672 nm [68]) benötigt. Dabei wird unterschieden, ob eine Zug- oder eine Druckbeanspruchung vorliegt und ob der Martensit eine verzwilligte oder entzwilligte Struktur aufweist. Für den Fall, dass der Martensit in verzwilligter Form vorliegt, wird die Energieminimierungstheorie (engl. *energy minimization theory*) zur Berechnung der Umwandlungsdehnungen genutzt [169]. Liegt der Martensit in entzwilligter Form vor, kann die Gitterverformungstheorie (LDT, von engl. *lattice deformation theory*) angewandt werden [170]. Auf Grundlage beider Theorien wurden die maximalen theoretischen Umwandlungsdehnungen von Fe-Mn-Al-Ni in unterschiedlichen Studien berechnet [68,71–73,171]. Die Ergebnisse für beide Beanspruchungsarten sowie für eine verzwilligte und entzwilligte Martensitstruktur sind in Abbildung 2-23 dargestellt.

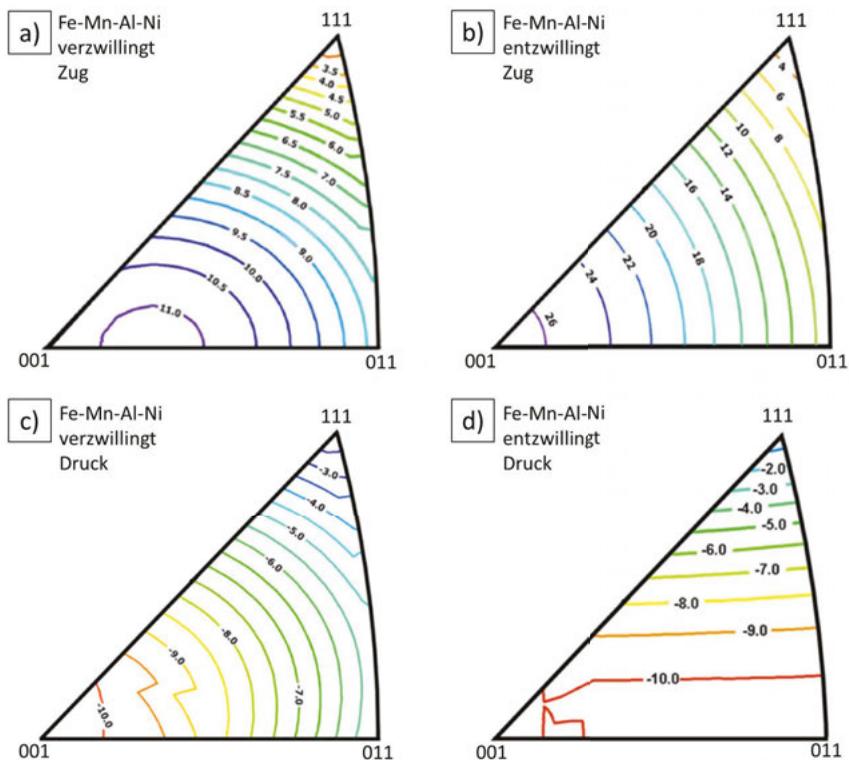


Abbildung 2-23 Darstellung der theoretischen Umwandlungsdehnungen von Fe-Mn-Al-Ni für verschiedene Kristallorientierungen [71,171]. Die inversen Polfiguren zeigen die Umwandlungsdehnungen unter Zugbeanspruchung (a) im verzwilligtem Zustand und (b) im entzwilligtem Zustand sowie unter Druckbeanspruchung (c) im verzwilligtem Zustand und (d) im entzwilligtem Zustand.

Wird zunächst der Fall der Zugbeanspruchung betrachtet, fällt auf, dass sowohl im verzwilligten als auch im entzwilligten Zustand eine sehr hohe Anisotropie der theoretischen Umwandlungsdehnungen zwischen den Orientierungen vorliegt. Die Werte für den entzwilligten Zustand betragen z.B. 26,5 % für die $\langle 001 \rangle$ Richtung, 9,5 % für die $\langle 011 \rangle$ Richtung und 3,3 % für die $\langle 111 \rangle$ Richtung [68]. Unter Druckbeanspruchung sind die Unterschiede zwischen den Orientierungen weniger stark ausgeprägt wie unter Zugbeanspruchung, liegen aber dennoch zwischen 10,5 % für die $\langle 001 \rangle$ Richtung und 0,5 % für die $\langle 111 \rangle$ Richtung [168].

Ob Einkristalle aus Fe-Mn-Al-Ni in Folge einer Belastung entzwilligten oder verzwilligten Martensit bilden, hängt insbesondere von der Belastungsrichtung und der Art der Belastung ab. So haben Tseng et al. [73] in Dehnungssteigerungsversuche (ISTs, von engl. incremental strain tests) an $\langle 001 \rangle$ -orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Einkristallen eine Bruchdehnung von ca. 24 % unter Zugbelastung und einen mit dem Ende der martensitischen Phasenumwandlung verbundenen Anstieg der Spannung bei 9 % aufgebracht Dehnung unter Druckbelastung beobachtet. Wie in Abbildung 2-24 zu sehen, weist die druckbelastete Probe eine deutlich höhere Reversibilität als die zugbelastete Probe auf. In Transmissionselektronenmikroskopie-Untersuchungen (TEM-Untersuchungen, von engl. *transmission electron microscopy*) beider Proben wurden verzwilligte Martensitvarianten in der Druckprobe (vgl. Abbildung 2-25 (a)) und eine (entzwilligte) Martensitvariante in der Zugprobe identifiziert.

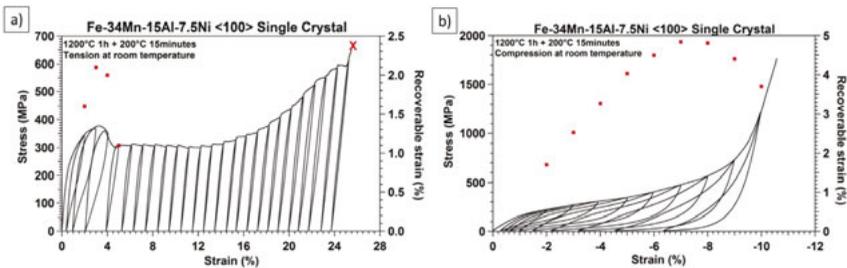


Abbildung 2-24 *ISTs und reversible Dehnungen der einzelnen Belastungszyklen von $\langle 001 \rangle$ -orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Einkristallen unter (a) Zugbeanspruchung und (b) Druckbeanspruchung [73]. Die Proben wurden bei 1200°C für 1h lösungsgeglüht, in Wasser abgeschreckt und anschließend für 15 min bei 200°C ausgelagert.*

Weitere Messungen an einem bis auf 8 % Dehnung gezogenen und anschließend entlasteten $\langle 001 \rangle$ -Einkristall zeigten parallele Versetzungen mit einer Länge von etwa 200 nm an der α/γ' -Phasengrenze (vgl. Abbildung 2-25 (b)) und haarnadelartige Versetzungen in der Umgebung des Martensits (vgl. Abbildung 2-25 (c)). Die Entstehung der Versetzungen wurde hauptsächlich auf die unzureichende Dehnungsakkommodation durch eine einzige Martensitvariante zurückgeführt. Außerdem wurde vermutet, dass die Versetzungen für die Stabilisierung des Martensits verantwortlich sind. Auf Grund der TEM Befunde und des Vergleichs der experimentell per ISTs ermittelten und theoretischen Umwandlungsdehnungen wurde die unzureichende Reversibilität mit der Bildung von entzwilligten Martensitstrukturen verknüpft [71,73].

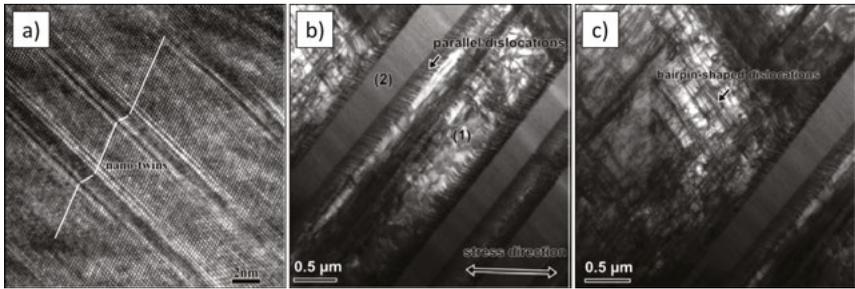


Abbildung 2-25 *Post mortem TEM-Untersuchungen an $\langle 001 \rangle$ -orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Einkristallen (a) nach einem IST unter Druckbeanspruchung und (b),(c) nach einem Zugversuch bis 8 % Dehnung [73]. (a) Hochauflösendes TEM Bild von Nanozwillingen im spannungsinduziertem Martensit. Hellfeld Aufnahmen von (b) parallelen Versetzungen an α/γ' -Phasengrenze und (c) haarnadelartigen Versetzungen in der Umgebung des Martensits.*

Ähnliche Beobachtungen machten Poklonov et al. [172] in $\langle 122 \rangle$ -orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Einkristallen. Hier wiesen allerdings die druckbeanspruchten Proben eine wesentlich geringere Reversibilität als die zugbeanspruchten Proben auf. Es wurde vermutet, dass unter Druckbeanspruchung nur eine Martensitvariante zur Dehnungsakkommodation zur Verfügung steht, während unter Zugbeanspruchung mehrere Varianten die Dehnung aufnehmen können. Zusammenfassend deuten die bisher veröffentlichten Ergebnisse darauf hin, dass die Reversibilität einzelner Kornorientierungen unter uniaxialer Belastung stark davon abhängig ist, ob die Dehnung in der vorliegenden Orientierung durch die martensitische Umwandlung akkommodiert werden kann und ob das Material bei der Dehnungsakkommodation verzwillingten oder entzwillingten Martensit bildet.

2.2.4 Korngrößeneffekte & Abnormales Kornwachstum

Sowohl die Anisotropie des RSSF als auch die Anisotropie der Umwandlungsdehnung in Fe-Mn-Al-Ni kann in polykristallinen Zuständen zu Spannungskonzentrationen an den Korngrenzen führen. Wie bereits in Kapitel 2.1.5 beschrieben, resultieren daraus Umwandlungshemmnisse und das Auftreten von multiplen Martensitvarianten in der Nähe der Korngrenzen. Omori et al. [68] untersuchten die Reversibilität des pseudoelastischen Effekts in Abhängigkeit der Korngröße im Verhältnis zur Blechdicke bzw. Blechbreite. Sie fanden heraus, dass eine gute Reversibilität der martensitischen Umwandlung erst dann gegeben war, wenn die Körner größer als der Querschnitt der Bleche waren (vgl. Abbildung 2-26). Ähnliche Beobachtungen

wurden auch in stark (101)-texturierten Fe-Mn-Al-Ni-Drähten gemacht [75]. Es konnte gezeigt werden, dass trotz starker Textur in Belastungsrichtung eine gute Reversibilität nur dann gegeben war, wenn die durchschnittliche Korngröße den Querschnitt der Drähte überstieg, d.h. die Drähte eine bambusartige Struktur aufwiesen. Neben der schlechten Reversibilität zeigten die nicht bambusartig strukturierten, polykristallinen Zustände durch die starken Umwandlungshemmnisse auch eine in etwa doppelt so hohe kritische Umwandlungsspannung σ_{crit} . Es ist anzunehmen, dass die Umwandlungshemmnisse in diesen Zuständen mit erhöhten Versetzungsaktivitäten verbunden sind, die wiederum die Reversibilität einschränken.

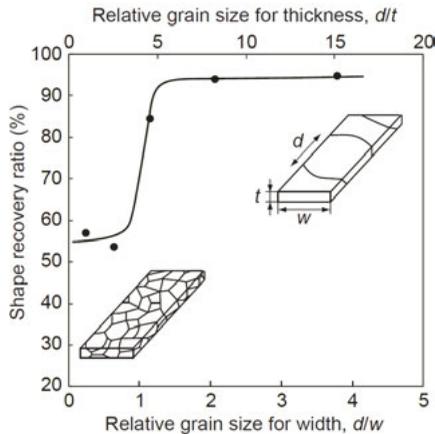


Abbildung 2-26 Darstellung der Reversibilität von Fe-Mn-Al-Ni als Funktion der relativen Korngröße [68].

Um eine geeignete bambusartige Mikrostruktur in Fe-Mn-Al-Ni zu generieren, wird oftmals die in Kapitel 2.1.6 beschriebene zyklische Wärmebehandlung angewandt [68,74,77,173]. Im Fall von Fe-Mn-Al-Ni wird dabei thermisch zwischen dem einphasigen α -Gebiet und dem zweiphasigen $\alpha+\gamma$ -Gebiet zyklert. Die Entstehung und Auflösung der semikohärenten Zweitphase ist mit der Bildung von Subkornstrukturen verbunden, die die Triebkraft für das abnormale Kornwachstum bereitstellen. Omori et al. [77] zeigten, dass die resultierenden Körner am größten sind, wenn die Temperatur im Zweiphasengebiet kleiner oder gleich 900°C ist (vgl. Abbildung 2-27). Sie fanden heraus, dass ab dieser Temperatur der Anteil der γ -Phase im Zweiphasengebiet maximal ist. In bisherigen Studien wurden daher insbesondere Zyklen zwischen 1200°C und 900°C bzw. RT angewandt [74,77,173]. Die experimentell gemessene Wachstumsgeschwindigkeit der Körner (GBMR, von engl. *grain boundary migration rate*) bei einem normalen Wärmebehandlungszyklus von Fe-Mn-Al-Ni ($= 2,5 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ [77]) ist allerdings fast

eine Größenordnung kleiner als bei Cu-Al-Mn ($= 1.6 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ [78]), so dass bis jetzt nur Einkristalle mit einer maximalen Größe von 30 nm in Fe-Mn-Al-Ni beobachtet werden konnten [77].

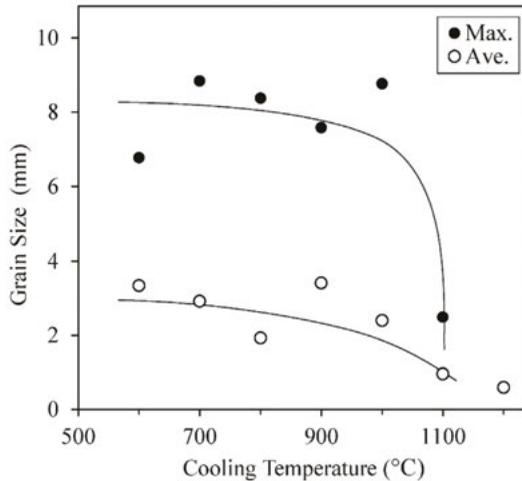


Abbildung 2-27 Maximale und durchschnittliche Korngröße der α -Phase nach einem Wärmebehandlungszyklus als Funktion der Haltetemperatur im $\alpha+\gamma$ Zweiphasengebiet [77]. Die Fe-Mn-Al-Ni Proben wurden bei 1200°C für 15 min im Einphasengebiet gehalten mit 10 K/min ins Zweiphasengebiet abgekühlt, dort für 15 min gehalten und anschliessend mit 10 K/min auf 1200°C aufgeheizt, 60 min gehalten und in kaltem Wasser abgeschreckt.

2.2.5 Temperaturabhängigkeit der Umwandlung

Eine Besonderheit der Fe-Mn-Al-Ni-FGL ist der im Vergleich zu anderen FGL sehr niedrige Anstieg der kritischen Umwandlungsspannung σ_{crit} als Funktion der Temperatur, der durch die in Kapitel 2.1.2 hergeleitete Clausius-Clapeyron Beziehung beschrieben werden kann (vgl. Abbildung 2-28). Dadurch ist die Legierung in einem weiten Temperaturbereich von -196°C bis circa 240°C mit äußerst geringen Änderungen der martensitischen Umwandlungsspannungen σ_{crit} einsetzbar. Die Steigung beträgt beispielsweise für einen nicht ausgelagerten (001)-orientierten Einkristall unter Druckbeanspruchung lediglich $0,52 \text{ MPa K}^{-1}$ [133]. Wird Gleichung (2.11) umgestellt und $\epsilon_{\text{th}} = 10,5 \%$ als maximale theoretische Umwandlungsdehnung der (001)-Orientierung unter Druckbeanspruchung [72,73] sowie $V_{\text{m}} = 7,366 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ für

das molare Volumen eingesetzt [68], kann die molare Standardentropieänderung $\Delta S_m^{A \rightarrow M}$ zwischen austenitischer Hoch- und martensitischer Tieftemperaturphase berechnet werden.

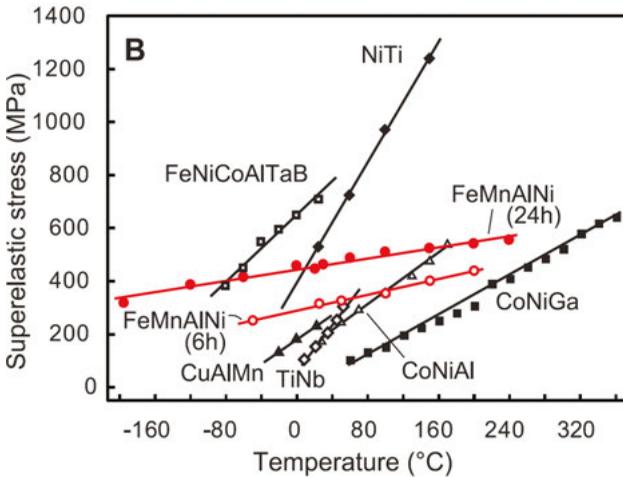


Abbildung 2-28 *Vergleich der kritischen Umwandlungsspannung als Funktion der Temperatur von verschiedenen Formgedächtnislegierungen [68]. In rot sind die Messpunkte und Regressionsgeraden von polykristallinen Fe-Mn-Al-Ni Proben, die bei 200°C für 6 h bzw. 24 h ausgelagert wurden, dargestellt. Als Vergleichswerte wurden Daten von polykristallinen Ni-Ti, Fe-Ni-Co-Al-Ta-B, Cu-Al-Mn, Ti-Nb und Co-Ni-Al Proben sowie von einkristallinen Co-Ni-Ga Proben gezeigt.*

Der so ermittelte Wert von $\Delta S_m^{A \rightarrow M} = -0,40 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ entspricht in etwa dem von Omori et al. [68] berechneten Wert von $-0,43 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ für einen $\langle 123 \rangle$ -orientierten Einkristall unter Zugbeanspruchung. Die niedrige Änderung der molaren Standardentropie zwischen den Phasen sowie die hohen Umwandlungsdehnungen sind maßgeblich für die geringe Änderung der martensitischen Umwandlungsspannungen bei verschiedenen Temperaturen.

2.2.6 Einfluss von kohärenten Ausscheidungen auf das Formgedächtnisverhalten

Wie in den Fe-Ni-Co-basierten FGL sind nanoskalige kohärente Ausscheidungen in Fe-Mn-Al-Ni dafür verantwortlich, dass eine reversible thermoelastische Umwandlung zwischen Austenit und Martensit stattfindet [68]. Ausgehend von einer nicht thermoelastischen martensitischen Umwandlung im Fe-Mn-Al System [69] und der Beobachtung von geordneten β -Ausscheidungen (B2 – krz) in der α -Matrix (A2 – krz) in Fe-Ni-Al [174], wurde das

Fe-Mn-Al-Ni-Legierungssystem entwickelt [68]. Ähnlich wie in Fe-Ni-Al konnten durch Auslagerungsbehandlungen im Fe-Mn-Al-Ni System kohärente NiAl Ausscheidungen (β – B2 – krz) in das System eingebracht werden. Omori et al. [70] untersuchten die Rolle dieser feinen kohärenten β -Ausscheidungen während der martensitischen Umwandlung in Fe-Mn-Al-Ni. Sie fanden heraus, dass die β -Teilchen während der martensitischen Umwandlung zwar leicht verzerrt werden, sie aber nicht zusammen mit der α -Matrix (A2 – krz) martensitisch in die γ' -Phase (A1 – kfz) umwandeln. Darüber hinaus konnten sie nach der Rückumwandlung keine Versetzungen an der Grenzfläche zwischen Teilchen und Matrix beobachten, d.h. dass die Kohärenz auch während der Umwandlung erhalten blieb. Im Gegensatz zu der teilchenlosen Fe-Mn-Al-Legierung konnten im Fe-Mn-Al-Ni-System in der martensitischen Phase Nanozwillinge detektiert werden, von denen vermutet wird, dass sie die Spannungsfelder der kohärenten Teilchen teilweise abbauen. Es wird angenommen, dass die Interaktionen zwischen β -Teilchen und Martensit, d.h. die Verzerrung der Teilchen sowie die Kohärenzspannungsfelder, die die Bildung von Nanozwillingen zur Folge haben, maßgeblich für die thermoelastische martensitische Phasenumwandlung in Fe-Mn-Al-Ni verantwortlich sind [70].

Obwohl bereits nach dem Lösungsglühen und anschließendem Abschrecken β -Ausscheidungen in der α -Matrix vorliegen [133,175], wird die Größe und der Volumenanteil der Teilchen oftmals erst mittels einer Auslagerungswärmebehandlung bei Temperaturen von bis zu 300°C eingestellt [68,133]. Eine systematische Untersuchung des Einflusses verschiedener Auslagerungswärmebehandlungen auf das pseudoelastische Verhalten von (001)-orientierten Einkristallen unter Druckbeanspruchung führten Tseng et al. [133] durch. Die Teilchengrößen, Volumenanteile und chemischen Zusammensetzungen für verschiedene Alterungszustände wurden unter anderem durch Atomsondenmessungen bestimmt. In Abbildung 2-29 ist die Atomkonzentration über die Phasengrenze zwischen Teilchen und Matrix für einen bei 200°C für 1 h ausgelagerten Einkristall dargestellt. Dabei zeigt sich, dass die Teilchen mit Aluminium (27,2 at.-%) und Nickel (25,1 at.-%) angereichert sind, während der Anteil von Eisen (22,0 at.-%) und Mangan (25,7 at.-%) abnimmt.

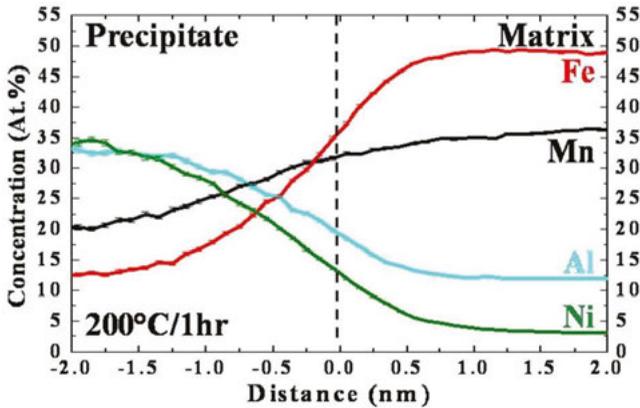


Abbildung 2-29 Atomkonzentration der Elemente Fe, Mn, Al, Ni im Bereich der Grenzfläche zwischen β -Ausscheidung und α -Matrix in einem für 1 h bei 200°C ausgelagerten Zustand [133].

Die Autoren stellten fest, dass mit steigender Auslagerungstemperatur bzw. Auslagerungszeit die Teilchengröße zunimmt, während die chemische Zusammensetzung und der Volumenanteil der Teilchen, der zwischen 29,8 % und 34,3% lag, nahezu unverändert bleiben [133]. Die Zunahme der Teilchengröße korrelierte unter anderem mit einer Festigkeitssteigerung der Matrix [133] und einer Absenkung der Umwandlungstemperaturen [175]. In Abbildung 2-30 sind die Untersuchungen des pseudoelastischen Verhaltens verschiedener Auslagerungszustände sowie zugehörige Atomsondenmessungen zu sehen. Der Vergleich der mechanischen Tests der bei 200°C für 1 h und 3 h ausgelagerten Zustände verdeutlicht, dass die Zunahme der Teilchengröße von durchschnittlich circa 5 nm auf circa 8 nm mit einer erheblichen Steigerung der Reversibilität verbunden ist. Wird die Größe der Teilchen z.B. durch eine Auslagerung bei 300°C für 1 h weiter gesteigert (circa 34 nm), erhöht sich die martensitischen Umwandlungsspannungen σ_{crit} signifikant und die Legierung zeigt ein deutlich spröderes Materialverhalten, welches im Versagen der Probe bei etwa 5,3 % aufgebrachter Dehnung resultiert. Auf Grundlage dieser Ergebnisse und der Untersuchung weiterer Auslagerungszustände schlussfolgerten Tseng et al. [133], dass die Teilchengröße der entscheidende Faktor für das pseudoelastische Leistungsvermögen sei und dass etwa 6-10 nm große Teilchen (200°C / 3 h) eine optimale Balance zwischen Festigkeitssteigerung der Matrix und Erhalt der Kohärenz zwischen Teilchen und Matrix liefern.

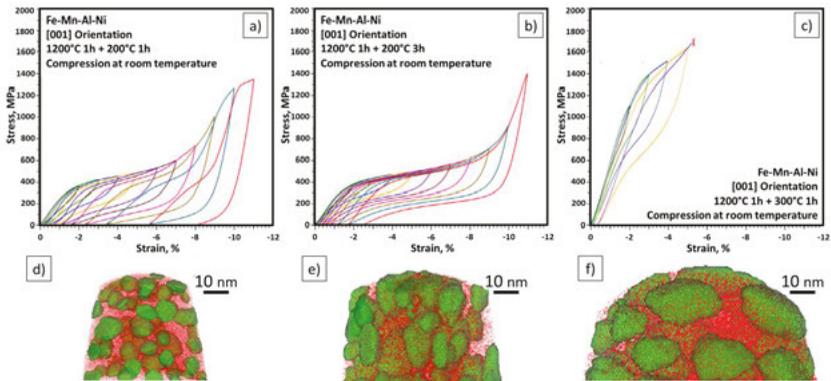


Abbildung 2-30 *ISTs* verschieden ausgelagerter $\{001\}$ -Einkristalle (a)-(c) und dazugehörige Darstellung der β -Ausscheidungen als Rekonstruktion der Atomsondenmessungen (d)-(f) [133]. (a) & (d) 200°C 1 h, (b) & (e) 200°C 3 h und (c) & (f) 300°C 1 h. In den Atomsondenmessungen sind nickelreiche Gebiete grün gefärbt und eisenreiche Gebiete rot.

In einer weiteren Studie berichteten Ozcan et al. [176] über Auslagerungseffekte bei RT in (110) texturierten Fe-Mn-Al-Ni-Drähten. Sie fanden heraus, dass sich trotz der hohen Schmelztemperatur des Legierungssystems β -Teilchen nach dem Lösungsglühen bei RT bildeten und vergrößerten. Dies hatte eine Änderung der Reversibilität und der kritischen martensitischen Umwandlungsspannung σ_{crit} zur Folge. Darüber hinaus fanden sie auch Auslagerungseffekte bei Proben, die bereits zuvor bei 200°C für 3 h wärmebehandelt wurden. Im Vergleich eines direkt nach der Auslagerung getesteten Drahts und eines für 60 Tage nach der Auslagerung getesteten Drahts stellten sie eine Erhöhung der kritischen Umwandlungsspannung σ_{crit} um 100 MPa und eine Vergrößerung der Spannungshysterese um 60 MPa fest. Allerdings sind die Zusammenhänge zwischen Alterungseffekten und pseudoelastischen Eigenschaften nicht abschließend verstanden und es verbleibt unklar in wie weit wirklich eine einheitliche Orientierung der Körner in der Studie vorlag.

3 Experimentelle Methoden & Versuchsdurchführung

Im Folgenden werden die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Legierungen, die genutzten Methoden sowie Details zur Durchführung der experimentellen Versuche beschrieben. Für weitergehende Details zu einzelnen Versuchen sei zudem auf die entsprechenden Veröffentlichungen verwiesen [88,89,177–180].

3.1 Legierungen

In der vorliegenden Studie wurden mit Hilfe eines Vakuum-Induktionsofens erschmolzene Fe-Mn-Al-Ni, Fe-Mn-Al-Ni-Ti und Fe-Mn-Al-Ni-Cr Legierungen verwendet. Die nominelle chemische Zusammensetzung der einzelnen Legierungen ist in Tabelle 3-1 dargestellt. Von jedem Legierungssystem wurden mehrere Chargen verwendet, die vorrangig vom Stahlzentrum Freiberg e.V., vom Institut für Eisenhüttenkunde der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen und vom Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden hergestellt wurden. Vorversuche zeigten, dass die als geschmiedete Halbzeuge erhaltenen Materialien keine Vorzugsorientierungen aufwiesen und dass die unterschiedlichen Ausgangsmikrostrukturen durch ein einfaches Lösungsglühen im α -Einphasengebiet aneinander angeglichen werden konnten (vgl. Anhang Abbildung A-2).

Tabelle 3-1 *Nominelle chemische Zusammensetzung der verwendeten Legierungen. Angaben in at.-%.*

| | Fe | Mn | Al | Ni | Ti | Cr |
|-----------------------|-------|------|------|-----|-----|-----|
| Fe-Mn-Al-Ni | Basis | 34.0 | 15.0 | 7.5 | - | - |
| Fe-Mn-Al-Ni-Ti | Basis | 34.0 | 15.0 | 7.5 | 1.5 | - |
| Fe-Mn-Al-Ni-Cr | Basis | 34.0 | 15.0 | 7.5 | - | 3.0 |

Die Geometrien der verwendeten Zug- und Druckproben sind in Abbildung 3-1 dargestellt. Die Proben wurden mittels Drahterosion aus den jeweiligen Halbzeugen entnommen. Die Zugproben hatten eine Messlänge von 12 bzw. 18 mm und einen Probenquerschnitt von 1,5 mm x 1,6 mm. Die Druckproben hatten eine Länge von 6 mm und einen Querschnitt von 3 mm x 3 mm. Darüber hinaus wurden Stangen mit einer Länge von 100 bzw. 300 mm und einem Durchmesser von 6,3 mm zur Untersuchung des abnormalen Kornwachstums genutzt sowie Zylinder mit einer Länge von 50 mm und einem Durchmesser von 5 mm für dilatometrische Messungen.

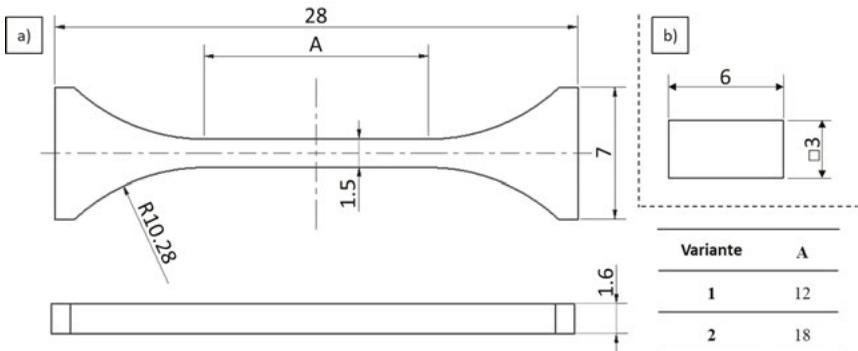


Abbildung 3-1 *Abmessungen der verwendeten Zug- und Druckproben. (a) Zugproben mit 12 mm Messlänge (Variante 1) und 18 mm Messlänge (Variante 2). (b) Druckprobegeometrie.*

Zur Charakterisierung der funktionalen Ermüdungseigenschaften wurden Proben eines Einkristalls verwendet, der im Rahmen einer Kooperation am sibirischen Physikalisch-Technischen Institut an der staatlichen Universität Tomsk mittels der Bridgman-Stockbarger-Methode [140,141] hergestellt wurde. Als Ausgangsmaterial wurde dabei eine Fe-Mn-Al-Ni Charge vom Stahlzentrum Freiberg e.V. verwendet. Die Orientierung des Einkristalls wurde anschließend mittels röntgenografischer und elektronenmikroskopischer Verfahren ermittelt und Zug- sowie Druckproben mittels Drahterodieren derartig entnommen, dass eine der (001) Richtungen des Austenits parallel zur LD lag.

3.2 Wärmebehandlungsstrategien

Zur Durchführung der Wärmebehandlungen wurde ein Toplader 16/R der Firma Nabertherm GmbH mit der Steuereinheit P300 verwendet. Die maximale nominelle Temperatur des Ofens liegt bei 1300°C und die mittels eines Thermoelements vom Typs K gemessene Abweichung bei einer Nenntemperatur von 1225°C beträgt ± 20 K. Für die Wärmebehandlungen wurden die Proben zunächst in mehreren Stufen geschliffen. Dabei wurde mit einer 23 μm Körnung (P800) begonnen und diese stufenweise auf eine 5 μm Körnung (P4000) reduziert. Durch das Schleifen sollte der Einfluss der Oberflächenrauheit auf das Kornwachstum minimiert werden. Danach wurden die Proben in mit Argon gefüllten Quarzglasröhrchen eingekapselt. Diese wurden zunächst mehrfach abwechselnd evakuiert und mit Argon gespült, um den Restgehalt an Sauerstoff zu minimieren. Vor dem endgültigen Einkapseln der Quarzglasröhrchen wurde ein Innendruck zwischen 0,2 und 0,4 bar eingestellt, um ein Aufplatzen der Quarzgläser während

des Erhitzens zu verhindern. Um eine Reaktion zwischen Quarzglas und Proben zu vermeiden, wurden die Proben zudem auf Keramikscheffchen aus Aluminiumoxid platziert.

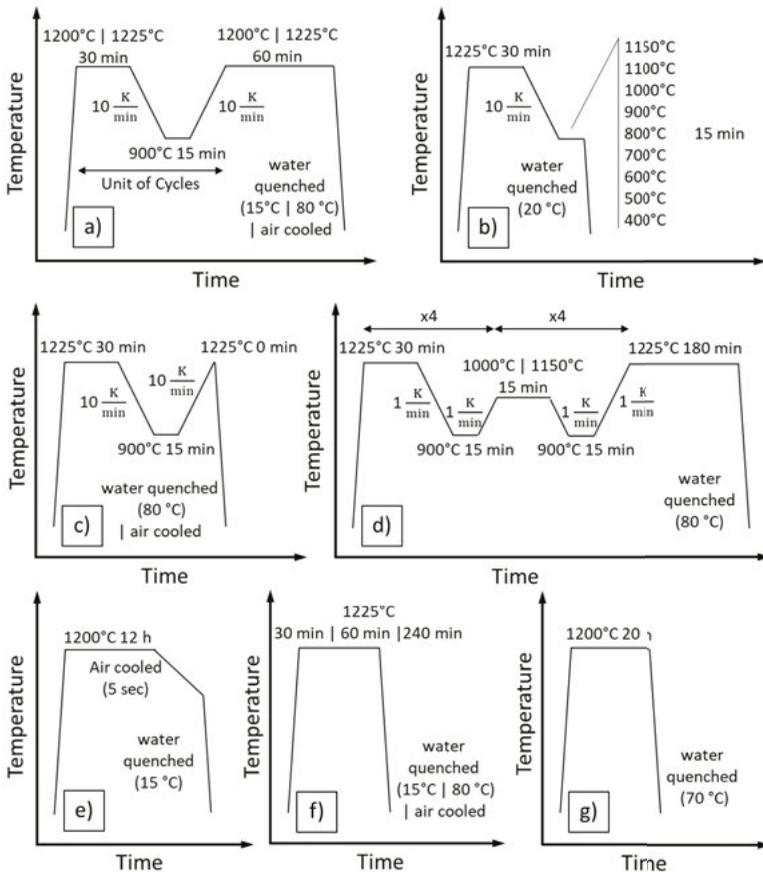


Abbildung 3-2 *Schematische Darstellung der genutzten Wärmebehandlungsstrategien (teilweise aus [180]). (a) Zyklische Wärmebehandlungen genutzt zur Förderung des abnormalen Kornwachstums, (b) Wärmebehandlungen zur Untersuchung der Zweitphase, (c) Wärmebehandlungen zur Untersuchung der Subkornstrukturen, (d) Zweistufige zyklische Wärmebehandlung genutzt zur Förderung des abnormalen Kornwachstums, (e) Wärmebehandlung zur Untersuchung der Abschreckempfindlichkeit sowie (f) & (g) Wärmebehandlungen zum Lösungsglühen bzw. Homogenisieren.*

Wie in Abbildung 3-2 zu sehen, wurden alle Proben zu Beginn der jeweiligen Wärmebehandlungsprozeduren für mindestens 30 min im α -Einphasengebiet bei $T \geq 1200^\circ\text{C}$ lösungsgeglüht,

um eine Vergleichbarkeit zwischen den Legierungen und den Chargen zu gewährleisten (vgl. Kapitel 3.1 und Anhang Abbildung A-2). Eine genaue Erläuterung der in Abbildung 3-2 abgebildeten Wärmebehandlungsstrategien erfolgt in den jeweiligen Darstellungen der Ergebnisse und der dazugehörigen Diskussion in Kapitel 4. Einige Fe-Mn-Al-Ni-Proben wurden zur Charakterisierung der β -Ausscheidungen bei 200°C für bis zu 24 h ausgelagert (vgl. Kapitel 4.1.3). Die in Kapitel 4 hinsichtlich ihrer pseudoelastischen Eigenschaften getesteten Proben aus Fe-Mn-Al-Ni wurden zudem jeweils für 3 h bei 200°C ausgelagert, während die getesteten Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Proben nicht ausgelagert wurden.

Für die mikrostrukturelle und mechanische Charakterisierung wurden sämtliche Seitenflächen der Proben in mehreren Stufen, wie zuvor beschrieben, auf eine 5 μm Körnung geschliffen und anschließend die zu untersuchende Seite mit einer Siliziumdioxidsuspension, welche eine Partikelgröße von 0,02 μm aufwies, vibrationspoliert.

3.3 Mechanische Prüfung

Zur mechanischen Charakterisierung wurden sowohl Zug- als auch Druckversuche im Rahmen von ISTs und funktionalen Ermüdungsversuchen durchgeführt. Dafür wurden die Proben, wie zuvor in Kapitel 3.2 beschrieben, präpariert. Für die in situ Untersuchungen wurden zwei Zug-Druckmodule der Firma Kammrath & Weiss GmbH mit einer maximal zulässigen Kraft von 10 kN sowie eine servohydraulische Prüfmaschine mit einer maximal zulässigen Kraft von 63 kN verwendet. Die Zug-Druckmodule wurden jeweils mit einer Steuereinheit DDS-3 und der Steuersoftware MDS betrieben. Für die servohydraulische Prüfmaschine wurden ein MTS Flextest GT Controller und die MTS MultiPurpose TestWare Software verwendet. Die Kraft wurde jeweils mittels Formschluss auf die Proben übertragen. Die mechanischen Versuche wurden in beiden Belastungsvorrichtungen mit einer konstanten Rate von 5 $\mu\text{m s}^{-1}$ wegeregelt durchgeführt. Im Fall der Zug-Druckmodule wurde bei der Belastung ein maximaler Stellweg als Grenzwert vorgegeben und bei der Entlastung ein Kraftwert, der nicht unterschritten werden sollte. Spannung und Dehnung wurden mittels des Ausgangsquerschnitts bzw. der Messlänge der Probe berechnet. Im Fall der servohydraulischen Prüfmaschine wurde der obere Grenzwert durch einen maximalen Dehnungswert vorgegeben, während der untere Grenzwert ebenfalls durch eine definierte Kraft festgelegt wurde. Die Dehnung wurde mittels eines Hochtemperatur-Extensometers der Firma MTS mit einer Messlänge von 12 mm gemessen. Dieses wurde bei Zugversuchen direkt auf der Probenoberfläche und bei Druckversuchen auf die Probenhalter appliziert. Die im Druckversuch gemessenen Dehnungen wurden unter der vereinfachten An-

nahme einer unendlich großen Steifigkeit der Probenhalter auf die Messlänge der Proben umgerechnet. Die Spannung wurde wie im Fall des Zug-Druckmoduls mit Hilfe des Ausgangsquerschnitts berechnet. Zur Erwärmung einer der in Kapitel 5 untersuchten Proben wurden zwei Heiluftgebläe vom Typ Mistral 6 System 2300 W der Marke Leister Technologies AG verwendet, um mögliche Einflüsse eines Induktionsfeldes auf die Proben auszuschließen. Die Gebläe wurden dafür mit dem verwendeten MTS Flextest GT Controller verbunden und mittels der MTS MultiPurpose TestWare Software geregelt. Die Temperatur wurde direkt an der Probe mittels eines aufgesetzten Thermoelements des Typs K gemessen. Die Regelung erfolgte unter Verwendung einer Heiz- und Kühlrate von $0,5 \text{ K s}^{-1}$.

3.4 Mikrostrukturelle Charakterisierung

Die mikrostrukturelle Charakterisierung erfolgte mittels Lichtmikroskopie, konfokaler Laserscanning Mikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie und Röntgendiffraktometrie. Härteprüfungen zur indirekten Charakterisierung der Volumenanteile und Größe der β -Ausscheidungen und Dilatometriemessungen zur Bestimmung der Übergangstemperaturen vom Einphasengebiet zum Zweiphasengebiet wurden zudem zur begleitenden mikrostrukturellen Charakterisierung durchgeführt. Da im Folgenden insbesondere Details zu den durchgeführten Messungen beschrieben werden, sei an dieser Stelle hinsichtlich grundsätzlicher methodischer Aspekte auf entsprechende Standardwerke verwiesen.

3.4.1 Lichtmikroskopische Charakterisierung

Für die lichtmikroskopische Charakterisierung des Gefüges wurden die zuvor vibropolierten Proben (vgl. Kapitel 3.2) entweder mit einer Lösung aus 50 % HCl, 33 % Ethanol, 8,5 % H_2O und 8,5 % CuSO_4 oder mit einer Lösung aus 2 – 7 % HNO_3 und 93 – 98 % Ethanol geätzt. Die Ätzzeit betrug jeweils wenige Sekunden. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden mit dem Lichtmikroskop Axioplan in Kombination mit der Kamera AxioCam MRc der Firma Carl Zeiss Microscopy GmbH erstellt. Um Übersichtsaufnahmen der Proben zu erstellen, wurden Bilder, die sich zu mindestens 20% überlappten, mit der Funktion Photomerge des Programms Photoshop CS6 repositioniert. Die Korngröße wurde mittels Linienschnittverfahren (DIN-EN-ISO-643) ermittelt. Für jeden Zustand wurden mehrere Proben unter Verwendung von 8 Liniensegmenten pro Probe untersucht. Dabei ergibt sich die Durchschnittslänge der Körner \bar{l} mittels folgender Formel:

$$\bar{l} = \frac{\sum L}{\sum N} \quad (3.1)$$

wobei ΣL die kumulierte Länge der Liniensegmente pro Zustand und ΣN die kumulierte Anzahl der Körner über alle Liniensegmente ist. Die kumulierte Anzahl der Körner pro Zustand lag zwischen 131 und 2545. Für die Umrechnung der Durchschnittslänge \bar{L} in einen Durchschnittsradius der Körner r_{3D} wurde unter Annahme einer sphärischen Form folgende Formel nach Fullman [181] verwendet:

$$r_{3D} = \frac{1}{2} d_{3D} = \frac{3}{4} \bar{L} \quad (3.2)$$

Zur Bestimmung des Volumenanteils der γ -Phase nach den in Abbildung 3-2 (b) gezeigten Wärmebehandlungen wurde die manuelle Punktzählmethode nach ISO-9042 verwendet. Pro Zustand wurden $n = 40$ Gitter mit $P_T = 16$ Punkten pro Gitter verwendet. In jedem Gitter wurden die Punkte P_i gezählt, die innerhalb der γ -Phase lagen. Wenn Punkte auf der Grenze zwischen α - und γ -Phase positioniert waren oder die Punkte nicht eindeutig einer Phase zugeordnet werden konnten, wurden sie mit 0,5 gewertet. Der durchschnittliche Volumenanteil der γ -Phase P_P in % wurde dann nach folgender Formel berechnet:

$$\bar{P}_P = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{P_i}{P_T} \times 100 \quad (3.3)$$

Zudem wurde das 95 % Konfidenzintervall (CI, von engl. *Confidence Interval*) nach folgender Gleichung bestimmt:

$$CI = \pm 2 \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (3.4)$$

wobei s die Standardabweichung des γ -Phasenanteils der 40 Gitter pro Zustand ist.

Neben der Gefügecharakterisierung mit dem Axioplan Lichtmikroskop wurde für die in Kombination mit der servohydraulischen Prüfmaschine durchgeführten in situ Versuche in Kapitel 4.2.1 ein Digitalmikroskop VHX-600 der Firma Keyence Corporation mit einem Tele-Zoomobjektiv VH-Z100 verwendet. Während der Aufnahmen im be- und entlasteten Zustand wurden die Versuche an vordefinierten Positionen auf der Spannung-Dehnung-Kurve in Wegregelung gehalten. Die vibropolierten Proben wurden für die in situ Untersuchungen nicht geätzt.

3.4.2 Konfokale Laserscanning Mikroskopie & digitale Bildkorrelation

Zur Untersuchung des Einflusses der Kornorientierungen und der Korngrenzen in bambusartig strukturierten Proben wurden in situ Versuche an zuvor vibropolierten Proben (vgl. Kapitel 3.2)

mit Hilfe eines in Kapitel 3.3 beschriebenen Zug-Druckmoduls in Kombination mit einem Konfokal-Laserscanning-Mikroskop (CLSM, von engl. *Confocal Laser Scanning Microscope*) vom Typ LEXT OLS3100 der Firma Olympus durchgeführt. Für die Messungen wurden die Versuche jeweils an vordefinierten Positionen auf der Spannung-Dehnung-Kurve angehalten und der Weg konstant gehalten. Durch das CLSM waren auch bei einer starken Topographie Aufnahmen mit einer hohen Tiefenschärfe möglich. So wurde eine minimale vertikale Schrittweite von circa $0,05 \mu\text{m}$ gewählt, um eine gute Tiefenauflösung zu erhalten. Mit den Objektiven konnten Aufnahmen in 200x, 500x und 1000x Vergrößerung aufgenommen werden. Für Übersichtsaufnahmen wurden mehrere Aufnahmen bei kleiner Vergrößerung, wie in Kapitel 3.4.1 für die lichtmikroskopischen Aufnahmen beschrieben, zusammengeführt.

Zur Bestimmung der lokalen Dehnungsverteilung auf der Probenoberfläche wurde die digitale Bildkorrelation (DIC, von engl. *digital image correlation*) genutzt. Dabei wird anhand der Verschiebung und Verzerrung eines stochastischen Punktemusters auf der Probenoberfläche die resultierende lokale Dehnung berechnet. Für die Bildkorrelation wurden Aufnahmen in 1000x Vergrößerung des CLSM genutzt. Die Aufnahmen hatten eine Auflösung von 1024×768 Pixeln. Zur Bestimmung der lokalen Dehnung wurde jeweils eine Aufnahme des Ausgangszustands (Referenzbild) mit einer Aufnahme im verformten Zustand korreliert. Vorversuche haben gezeigt, dass die Haftung eines künstlichen Partikelmusters aus Si-Partikeln auf der Probenoberfläche während der oftmals schlagartigen Umwandlung in Fe-Mn-Al-Ni-X nicht ausreichend ist. Ein durch Sandstrahlen erzeugtes Punktemuster erhöht die Rauigkeit der Oberfläche und kann somit die martensitische Umwandlung beeinflussen (vgl. [182]). Daher wurde in dieser Arbeit ausschließlich das natürliche, nach dem Polieren vorhandene Punktemuster zur Korrelation verwendet. Die Auswertung der Oberflächenaufnahmen erfolgte mit der Software VIC-2D der Firma Correlated Solutions Incorporated. In der Software wurde zunächst der zu korrelierende Bildausschnitt festgelegt. Danach wurden eine Subsetgröße, welche den zu vergleichenden Unterbereich innerhalb des Bildausschnitts definiert, und eine Schrittweite, die den Abstand zwischen den Subsetmittelpunkten in horizontaler und vertikaler Richtung definiert, angegeben. Um einen Kompromiss hinsichtlich robuster Korrelation und vertretbarer Rechenzeit zu gewährleisten, wurden Subsets zwischen 29×29 Pixeln und 125×125 Pixeln bei einer Schrittweite von 4 Pixeln verwendet. Aus den ermittelten Verschiebungsvektoren wurden vorrangig die Dehnungen in die jeweilige LD extrahiert. Für eine genauere Beschreibung des Verfahrens und der Auswertung sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [183,184].

3.4.3 Rasterelektronenmikroskopie

Für die Aufnahmen der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse wurden vier verschiedene Rasterelektronenmikroskope (REM) verwendet und die Proben, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, vorbereitet. Neben einem mit einer Wolframkathode betriebenen REM des Typs CamScan MV2300 der Firma Tescan wurden drei weitere Feldemissions-REM verwendet: Ein Mira 3 XMU der Firma Tescan, ein Ultra Plus der Firma Zeiss und ein LEO Gemini 1530 der Firma Zeiss. Die genutzte Beschleunigungsspannung betrug jeweils 20 kV. Die Systeme waren neben dem klassischen Sekundärelektronendetektor (SE-Detektor) jeweils mit einem Rückstreuелеktronendetektor (BSE-Detektor, von engl. *backscattered electrons*), einem Detektor zur energie-dispersiven Röntgenspektroskopie (EDX/EDS, von engl. *energy dispersive X-ray spectroscopy*) und einem EBSD Detektor ausgestattet. Die chemische Zusammensetzung der α - und γ -Phase in Kapitel 4.1.2 wurde mittels EDX-Messungen bestimmt, während die Kornorientierungen, Phasen und Missorientierungen vorrangig mittels EBSD-Messungen ermittelt wurden. Für die Bestimmung der Durchschnittsradien der Subkörner r_s in Kapitel 4.1.1 wurde zudem das in Kapitel 3.4.1 beschriebene Linienschnittverfahren auf die mittels EBSD ermittelten IQ (Bildqualität, von engl. *image quality*) Darstellungen der Subkornstrukturen angewandt. Pro Probe wurden dazu sechs Liniensegmente verwendet, so dass die Durchschnittsradien aus $33 \leq \Sigma N \leq 116$ Subkörnern ermittelt wurden. Um die durchschnittliche Missorientierung der Subkornstrukturen θ_s zu bestimmen, wurde die Missorientierung zur Kornreferenzorientierung (GROD, von engl. *grain reference orientation deviation*) jedes einzelnen Messpunkts aus der EBSD Messung extrahiert. Aus den Daten wurde die relative Häufigkeit $h_n \times 0,02^\circ$ pro Missorientierungswinkel $\theta_n \times 0,02^\circ$ bestimmt. Dazu wurden eine Schrittweite von $0,02^\circ$ und eine maximale Missorientierung von 5° gewählt. Die durchschnittliche Missorientierung wurde aus der Häufigkeitsverteilung wie folgt berechnet:

$$\theta_s = \sum_{n=0}^{250} \theta_{n \times 0,02^\circ} \times h_{n \times 0,02^\circ} \quad (3.5)$$

Neben der ex situ Charakterisierung wurde das Mira 3 XMU von Tescan auch für in situ Versuche genutzt. Dafür wurde eines der in Kapitel 3.3 beschriebenen Zug-Druckmodule so in das Feldemissions-REM eingebaut, dass sowohl REM-Aufnahmen als auch EBSD-Messungen während der Versuche möglich waren. Für die Messungen wurden die Versuche jeweils an vordefinierten Stellen im belasteten Zustand und im entlasteten Zustand angehalten.

3.4.4 Transmissionselektronenmikroskopie

Für die Charakterisierung der nanoskaligen β -Ausscheidungen sowie zur Untersuchung einer funktional ermüdeten Probe wurden Lamellen an vordefinierten Stellen der Proben mittels Aushebetechnik (engl. *lift-out technique*) unter Verwendung eines fokussierten Ionenstrahl (FIB, von engl. *focused ion beam*) Mikroskops des Typs Helios NanoLab 600i der Firma FEI entnommen. Sowohl die Entnahme als auch die anschließende Charakterisierung erfolgten in enger Kooperation mit dem Institut für Werkstoffwissenschaft der TU Bergakademie Freiberg. Als Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurde ein JEM-2200FS der Firma JEOL verwendet. Dieses wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV betrieben. Die mikrostrukturellen Eigenschaften wurden mittels SAED (Elektronenbeugung eines ausgewählten Bereichs, von engl. *selected area electron diffraction*), HRTEM (Hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie, von engl. *high-resolution transmission electron microscopy*), BF-TEM (Hellfeld Transmissionselektronenmikroskopie, von engl. *bright field transmission electron microscopy*) und STEM (Rastertransmissionselektronenmikroskopie, von engl. *scanning transmission electron microscopy*) untersucht, während die chemische Zusammensetzung der β -Ausscheidungen mittels EDX ermittelt wurde.

Die Untersuchung der nadel- bzw. plattenförmigen Ausscheidungen in Kapitel 4.1.2 erfolgte im Rahmen einer Gerätevorführung der Firma FEI. Für die Messungen wurde ein TEM des Typs Talos F200X mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV verwendet. Die Ausscheidungen wurden mittels STEM und HAADF (Hochwinkel-Dunkelfeld, von engl. *high-angle annular dark-field*) charakterisiert und die chemische Zusammensetzung mittels EDX bestimmt.

3.4.5 Röntgenografische Texturanalyse

Für die röntgenographische Texturanalyse in Kapitel 4.1.1 wurde ein Röntgendiffraktometer XRD 3003 Micro der Firma Seifert verwendet. Die Röntgenröhre wurde mit 35 kV and 30 mA betrieben, um die charakteristische Mn-K α Strahlung zu erzeugen. Die Messungen wurden unter einem festen Beugungswinkel 2θ von $124,9^\circ$ durchgeführt. Die Schrittweite des Azimutwinkels ψ sowie des Kippwinkels ϕ betrug 2° . Der maximale Kippwinkel betrug 60° . Die Messzeit an jeder Winkelposition betrug 0,5 s. Die Orientierung der Körner wurde an mehreren vordefinierten Punkten der Probe gemessen. Für Details der Probenpräparation sei an dieser Stelle auf Kapitel 3.2 und für eine tiefgreifende Beschreibung des Verfahrens auf entsprechende Standardliteratur verwiesen [185].

3.4.6 Charakterisierung der β -Ausscheidungen mittels Härteprüfung

Für die Härteprüfungen in Kapitel 4.1.3 wurde eine DuraScan 70 Prüfmaschine der Firma Struers GmbH verwendet. Die Härteprüfung erfolgte nach Vickers mit einer Prüflast von 9,807 N (HV1), einer Lastaufbringzeit von 5 s und einer Lasteinwirkzeit von 10 s. Je Probe wurde eine 3 x 3 Matrix mit einem Abstand von 0,5 mm zwischen den Messpunkten aufgestellt. Von den 9 somit ermittelten Härtewerten wurden der niedrigste und der höchste Härtewert von der Auswertung ausgenommen, um den Einfluss von einzelnen Extremwerten zu minimieren. Aus den übrigen 7 Werten wurden das arithmetische Mittel sowie die Standardabweichung berechnet. Die Untersuchungen erfolgten direkt im Anschluss an die Wärmebehandlung und Probenpräparation (vgl. Kapitel 3.2), um einen Einfluss von RT-Auslagerungen zu vermeiden (vgl. Kapitel 2.2.6). Für weitergehende Informationen zum Prüfverfahren sei an dieser Stelle auf [85] verwiesen.

3.4.7 Phasenübergangstemperaturmessung mittels Dilatometrie

Die dilatometrischen Versuche in Kapitel 4.1.1 wurden an einem DIL802 der BÄHR Thermoanalyse GmbH durchgeführt. Das Dilatometer besitzt eine Längenauflösung von 10 nm und eine Temperaturauflösung von 0,05 K. Die Proben hatten eine Länge von 50 mm und einen Durchmesser von 5 mm. Um die Übergangstemperatur vom Einphasen- zum Zweiphasengebiet zu messen, wurden die Proben zunächst mit 10 K min^{-1} auf 1225°C aufgeheizt, dort 15 min gehalten und anschließend mit 10 K min^{-1} auf RT abgekühlt. Die Versuche erfolgten unter Argonatmosphäre. Weitere Informationen zum Prüfverfahren können der Literatur entnommen werden [85].

4 Ergebnisse & Diskussion

Die gezielte Modifikation der Mikrostruktur spielt eine übergeordnete Rolle bei der Optimierung der funktionalen Eigenschaften in Fe-Mn-Al-Ni-X-FGL ($X = \text{Ti, Cr}$). Daher werden im folgenden Kapitel zunächst die Mikrostrukturmodifikation mittels Wärmebehandlungsverfahren dargelegt und im Weiteren dann die pseudoelastischen Eigenschaften mit den mikrostrukturellen Charakteristika korreliert.

4.1 Mikrostrukturmodifikation mittels Wärmebehandlungen

Die mikrostrukturellen Eigenschaften von Fe-Mn-Al-Ni-X-FGL ($X = \text{Ti, Cr}$) ergeben sich im Wesentlichen durch die Beschaffenheit der austenitischen α -Körner und die gezielte Beeinflussung der Ausscheidungsvorgänge der γ -Phase sowie der β -Teilchen. Im Folgenden wird daher zunächst auf den Aspekt des abnormalen Kornwachstums eingegangen bevor die Abschreckempfindlichkeit sowie der Einfluss der β -Teilchen diskutiert werden.

4.1.1 Abnormales Kornwachstum

Wie bereits in Kapitel 2.2.4 beschrieben, ist die Reversibilität der martensitischen Phasenumwandlung in Fe-Mn-Al-Ni stark von der relativen Korngröße in Bezug auf den Probenquerschnitt abhängig. Zur Veranschaulichung sind in Abbildung 4-1 die Spannung-Dehnung-Kurven aus ISTs einer (a) polykristallinen und einer (b) nahezu einkristallinen Fe-Mn-Al-Ni Zugprobe dargestellt. Die dazugehörigen EBSD Orientierungsdarstellungen in LD sind in (c) und (d) zu sehen. Es ist ersichtlich, dass die durch abnormales Kornwachstum entstandene nahezu einkristalline Probe im Vergleich zum polykristallinen Zustand sehr gute pseudoelastische Eigenschaften bei bis zu 7 % aufgebrachter Dehnung zeigt. Die Ergebnisse sind im Einklang mit Beobachtungen an Fe-Mn-Al-Ni Drähten, die verdeutlichen, dass gute pseudoelastische Eigenschaften erst dann erreicht werden, wenn sich die Körner über den gesamten Bauteilquerschnitt erstrecken [75]. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass die maximale Bauteilgröße durch die maximal erreichbare Korngröße, die stark von der GBMR abhängig ist, determiniert wird. Im Vergleich zu Cu-Al-Mn ist die GBMR von Fe-Mn-Al-Ni jedoch um fast eine Größenordnung kleiner ($\text{Fe-Mn-Al-Ni} = 2,5 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ [77] und $\text{Cu-Al-Mn} = 1.6 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ [78], vgl. Kapitel 2.2.4), so dass in Fe-Mn-Al-Ni erhebliche Restriktionen hinsichtlich der maximalen Probengröße bestehen.

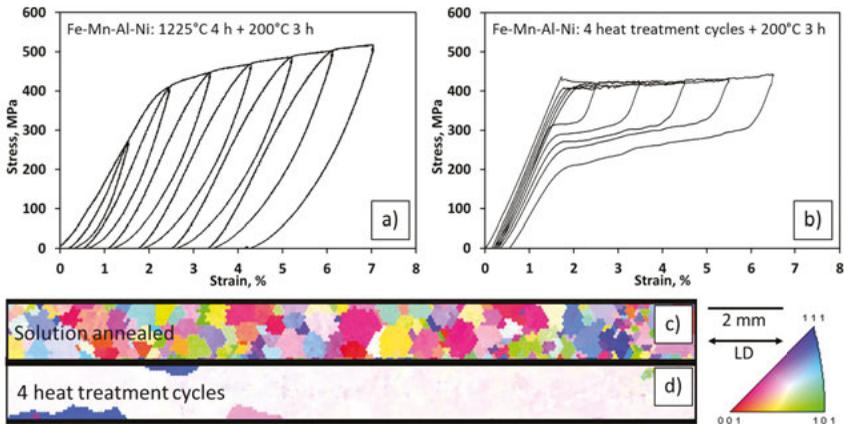


Abbildung 4-1 Pseudoelastisches Verhalten von Fe-Mn-Al-Ni-Zugproben mit unterschiedlichen Korngrößen [180]. Spannung-Dehnung-Kurven einer (a) bei 1225°C für 4 h lösungsgeglühten Probe (vgl. Abbildung 3-2 (f), Abschrecktemperatur 80°C) und (b) einer vierfach zyklisch wärmebehandelten Probe (vgl. Abbildung 3-2 (a), Abschrecktemperatur 80°C). (c) und (d) zeigen die zugehörigen EBSD Orientierungsdarstellungen für die LD. Beide Proben wurden vor den Tests bei 200°C für 3 h ausgelagert.

In Abbildung 4-2 wird das abnormale Kornwachstum von Fe-Mn-Al-Ni mit dem von Fe-Mn-Al-Ni-Ti und Fe-Mn-Al-Ni-Cr verglichen. Dazu wurde eine Vielzahl an Proben demselben Wärmebehandlungszyklus unterzogen, der folgende Schritte umfasste:

- Lösungsglühen bei 1225°C für 30 min
- Im Zweiphasengebiet bei 900°C für 15 min halten (Abkühlrampe 10 K min⁻¹)
- Lösungsglühen bei 1225°C für 60 min (Aufheizrampe 10 K min⁻¹)
- Abschrecken in 80°C warmen Wasser (Fe-Mn-Al-Ni(-Cr)) bzw. an der Luft (Fe-Mn-Al-Ni-Ti)

Eine detaillierte Skizze der Wärmebehandlungsprozedur ist in Abbildung 3-2 (a) dargestellt. Werden zunächst die charakteristischen Lichtmikroskopieaufnahmen der Mikrostruktur von Fe-Mn-Al-Ni (Abbildung 4-2 (a)), von Fe-Mn-Al-Ni-Ti (b) und von Fe-Mn-Al-Ni-Cr (c) nach einem Wärmebehandlungszyklus verglichen, können große Unterschiede in Bezug auf die Korngröße erkannt werden. Im Fall von Fe-Mn-Al-Ni ist bereits eine starke Vergrößerung der Körner zu beobachten, wobei noch zahlreiche Korngrenztriplepunkte vorhanden sind, die zu einer Beeinträchtigung der pseudoelastischen Eigenschaften führen können (vgl. Kapitel 2.1.5).

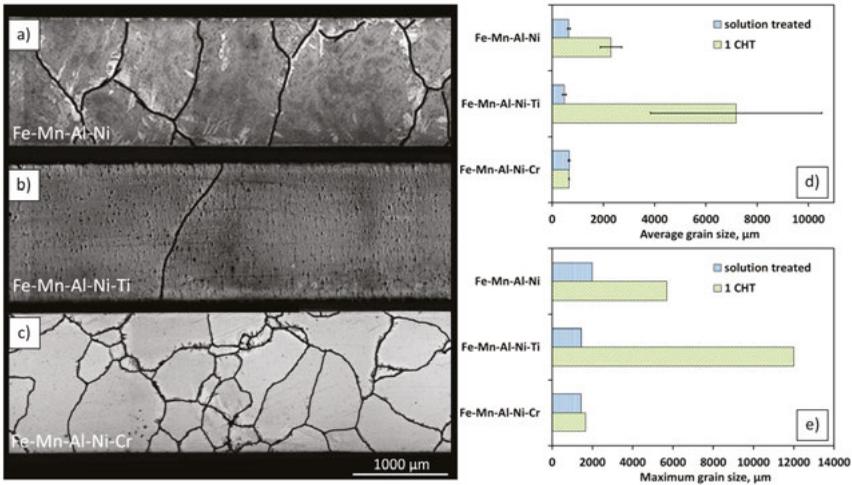


Abbildung 4-2 *Abnormales Kornwachstumsverhalten von Fe-Mn-Al-Ni-X (X = Ti, Cr) [180]. Lichtmikroskopische Aufnahmen der charakteristischen Gefüge von (a) Fe-Mn-Al-Ni, (b) Fe-Mn-Al-Ni-Ti und (c) Fe-Mn-Al-Ni-Cr nach einem Wärmebehandlungszyklus (1 CHT) mit hervorgehobenen Korngrenzen. Durchschnittlicher Korndurchmesser (d) und maximaler Korndurchmesser (e) nach einer Lösungsglühbehandlung bei 1225°C für 1 h (vgl. Abbildung 3-2 (f)) und nach einem Wärmebehandlungszyklus (vgl. Abbildung 3-2 (a)). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung.*

Im Vergleich zu Fe-Mn-Al-Ni erstrecken sich die Körner bei der Fe-Mn-Al-Ni-Ti-FGL bereits über den gesamten Querschnitt. Dies deutet auf eine erhöhte Triebkraft des Kornwachstums hin. Die geringsten Korngrößen weist dagegen die Fe-Mn-Al-Ni-Cr-FGL auf. Die Auswertung der durchschnittlichen und maximalen Korngröße von allen untersuchten Proben ist in Abbildung 4-2 (d) und (e) dargestellt. Dabei werden jeweils Proben, die bei 1225°C für 1 h wärmebehandelt und anschließend, wie zuvor erwähnt, abgeschreckt wurden, mit Proben, die einmal zyklisch wärmebehandelt wurden, verglichen. Der durchschnittliche Korndurchmesser von Fe-Mn-Al-Ni steigt von circa 650 μm nach dem Lösungsglüh auf circa 2300 μm nach einem Wärmebehandlungszyklus, während das größte gemessene Korn nach einem Wärmebehandlungszyklus einen Durchmesser von circa 5700 μm hat. Bei Fe-Mn-Al-Ni-Ti steigt der durchschnittliche Korndurchmesser von circa 480 μm auf circa 7200 μm, wodurch wiederum die erhöhte Triebkraft bezüglich des Kornwachstums für das Legierungssystem wiedergespiegelt wird. Das größte gemessene Korn hat einen Durchmesser von 12000 μm. Die Standardabweichung ist in diesem Legierungssystem am höchsten. Dies kann auf die starke Streuung der

Korngrößen zurückgeführt werden [180]. Im Gegensatz zu den anderen beiden Legierungszusammensetzungen beträgt der durchschnittliche Korndurchmesser bei Fe-Mn-Al-Ni-Cr unabhängig von der Wärmebehandlung circa $660 \mu\text{m}$ und die maximal gemessenen Korndurchmesser unterscheiden sich nur geringfügig, d.h. $1400 \mu\text{m}$ für den lösungsgeglühten Zustand und $1600 \mu\text{m}$ für den einmal zyklisch wärmebehandelten Zustand. Sowohl die qualitative als auch die quantitative Analyse der Korngrößen zeigt deutlich, dass sowohl Titan als auch Chrom einen erheblichen Einfluss auf das abnormale Kornwachstum haben. Während das abnormale Kornwachstum bei der Fe-Mn-Al-Ni-Ti-FGL im Vergleich zu Fe-Mn-Al-Ni erheblich beschleunigt wird, ist dieses bei Fe-Mn-Al-Ni-Cr fast vollständig unterdrückt. Ausgehend von den vorliegenden Erkenntnissen ist davon auszugehen, dass auch weitere Änderungen der chemischen Zusammensetzung Einfluss auf die Kinetik des AGG haben, dies ist jedoch nicht Inhalt der vorliegenden Arbeit.

Volumenanteil und Morphologie der γ -Phase

Untersuchungen von Omori et al. [77] zeigen, dass das abnormale Kornwachstum von Fe-Mn-Al-Ni stark von dem Volumenanteil der γ -Phase im Zweiphasengebiet abhängig ist, d.h. mit steigendem Anteil der γ -Phase erhöht sich sowohl die durchschnittliche als auch die maximale Korngröße nach einem Wärmebehandlungszyklus (vgl. Kaptitel 2.2.4). Um den Einfluss von Titan und Chrom auf das abnormale Kornwachstum von Fe-Mn-Al-Ni genauer zu untersuchen, sollen daher zunächst der Volumenanteil und die Morphologie der γ -Phase im Zweiphasengebiet für die verschiedenen Legierungszusammensetzungen analysiert werden. Die Proben wurden dafür zunächst bei 1225°C für 30 min lösungsgeglüht, mit 10 K min^{-1} auf unterschiedliche Temperaturen zwischen 400°C und 1150°C heruntergekühlt und nach 15 minütiger Haltezeit in kaltem Wasser abgeschreckt, um weitere Diffusionsvorgänge zu unterdrücken (vgl. Abbildung 3-2 (b)). Aus der Darstellung der γ -Phasenanteile über die unterschiedlichen Haltetemperaturen in Abbildung 4-3 (a) geht hervor, dass sich der Anteil der γ -Phase mit sinkender Temperatur unabhängig von der Legierungszusammensetzung bis zu einem Maximum zwischen 75% und 90% Zweiphasenanteil erhöht. Wird der Anteil der γ -Phase bei 900°C betrachtet, d.h. bei der zuvor für den Vergleich des Kornwachstums verwendeten Haltetemperatur im Zweiphasengebiet, sind allerdings große Unterschiede zwischen den Legierungszusammensetzungen sichtbar. Während sich die Basislegierung Fe-Mn-Al-Ni mit 84% γ -Phasenanteil bereits im Sättigungsgebiet befindet, d.h. Maxima im Bereich der resultierenden Korngröße zu erwarten sind, ist der γ -Phasenanteil von Fe-Mn-Al-Ni-Ti (56%) und Fe-Mn-Al-Ni-Cr (69%) wesentlich geringer.

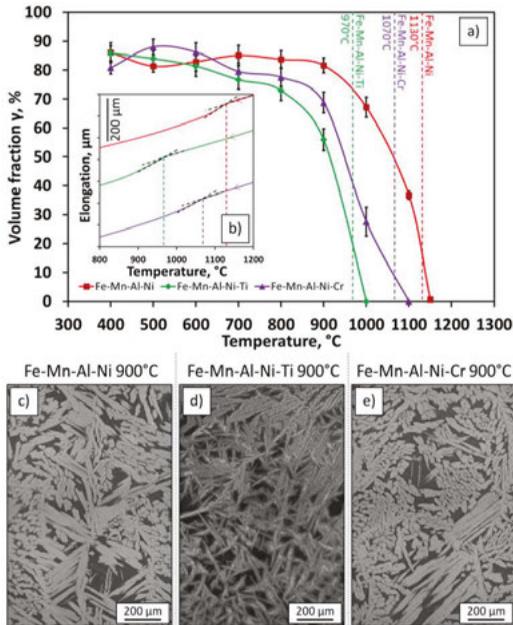


Abbildung 4-3 *Volumenanteil und Mikrostruktur der γ -Phase im Zweiphasengebiet von Fe-Mn-Al-Ni-X (X = Ti, Cr) [180]. (a) Anteil der γ -Phase bei verschiedenen Halte Temperaturen im Zweiphasengebiet (Details zu den Wärmebehandlungen in Abbildung 3-2 (b)). (b) Dilatometerabkühlkurven mit hervorgehobenen Übergangstemperaturen zwischen Ein- und Zweiphasengebiet. (c), (d) und (e) zeigen charakteristische lichtmikroskopische Aufnahmen von Fe-Mn-Al-Ni, Fe-Mn-Al-Ni-Ti und Fe-Mn-Al-Ni-Cr nach der Wärmebehandlung aus (a) mit einer Halte Temperatur von 900°C im Zweiphasengebiet. Fehlerbalken in (a) zeigen die 95 % Konfidenzintervalle der untersuchten Zustände.*

In Abbildung 4-3 (b) sind Abkühlkurven aus Dilatometerversuchen an den verschiedenen Legierungszusammensetzungen zu sehen, in denen die Übergangstemperaturen zwischen Ein- und Zweiphasengebiet markiert sind. Es ist ersichtlich, dass die Temperaturen von Fe-Mn-Al-Ni-Ti (970°C) und Fe-Mn-Al-Ni-Cr (1070°C) wesentlich niedriger liegen als von Fe-Mn-Al-Ni (1130°C). Dies kann auf den Einfluss der Elemente Titan und Chrom als α -Stabilisatoren zurückgeführt werden [186].

Um auszuschließen, dass das gehemmte Kornwachstum in Fe-Mn-Al-Ni-Cr auf den verminderten γ -Phasenanteil bei 900°C zurückzuführen ist, wurden einzelne Wärmebehandlungszyk-

len wie zuvor beschrieben mit einer Haltetemperatur von 800°C im Zweiphasengebiet durchgeführt (78% γ -Phasenanteil). Allerdings konnte auch hier kein abnormales Kornwachstum beobachtet werden. Werden zudem die Ergebnisse der Fe-Mn-Al-Ni-Ti-FGL in die Betrachtung mit einbezogen, ist das Kornwachstum bei dieser Legierungsvariante sogar trotz eines geringeren γ -Phasenanteils stark erhöht. Lichtmikroskopieaufnahmen in Abbildung 4-3 (c), (d) und (e) zeigen die Morphologie der γ -Phase für die verschiedenen Legierungszusammensetzungen nach dem Abschrecken aus dem Zweiphasengebiet bei 900°C. Während die Morphologie der hell erscheinenden Zweitphase in Fe-Mn-Al-Ni und Fe-Mn-Al-Ni-Cr im Hinblick auf Gestalt und Größe sehr ähnlich ist, wird deutlich, dass die γ -Phase in Fe-Mn-Al-Ni-Ti sehr fein verteilt und in einer nadelförmigen Struktur vorliegt.

Aus dem durch die Subkornstrukturen aufgebrachten Anteil an der Änderung der Gibbs Energie ΔG_{AGG} , die die Triebkraft für das AGG bereitstellt, geht hervor, dass sowohl die spezifische Subkorngrenzenenergie γ_s als auch die Größe der Subkörner einen erheblichen Einfluss auf die Triebkraft und somit auf die GBMR der Legierung haben (vgl. Gl. (2.19)). Die spezifische Subkorngrenzenenergie γ_s ist laut Gleichung (2.18) wiederum von der Missorientierung der Subkörner θ_s abhängig. Um zu prüfen, ob die stark veränderte Morphologie der γ -Phase in Fe-Mn-Al-Ni-Ti einen Einfluss auf die Missorientierung der entstehenden Subkornstrukturen hat, wurden EBSD-Untersuchungen an den in Abbildung 4-3 (c) – (e) gezeigten Proben durchgeführt.

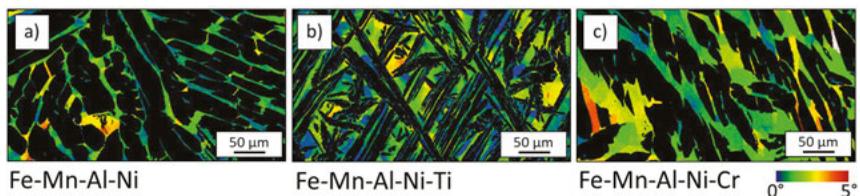


Abbildung 4-4 Darstellung der GROD der α -Phase von Fe-Mn-Al-Ni-X ($X = \text{Ti}, \text{Cr}$) [180]. (a) Fe-Mn-Al-Ni (b) Fe-Mn-Al-Ni-Ti und (c) Fe-Mn-Al-Ni-Cr. Die Wärmebehandlung ist in Abbildung 3-2 (b) dargestellt. Die Temperatur im Zweiphasengebiet betrug 900°C.

In Abbildung 4-4 sind die GRODs der α -Phase für die einzelnen Legierungszusammensetzungen dargestellt. Dabei sind keine signifikanten Unterschiede bezüglich der Missorientierungen zwischen den Legierungen zu erkennen. Allerdings fällt auf, dass die Zwischenräume zwischen den γ -Phasenauscheidungen im Fe-Mn-Al-Ni-Ti teilweise wesentlich kleiner sind als bei den anderen beiden Legierungszusammensetzungen.

Korngrenzwanderungsrate, Subkornmissorientierung und Subkorngröße

Um die Subkornstrukturen näher zu charakterisieren, wurde jeweils eine Probe der verschiedenen Legierungszusammensetzungen für einen Zyklus zwischen 1225°C und 900°C wärmebehandelt und direkt nach dem abermaligen Erreichen der Zieltemperatur im Einphasengebiet bei 1225°C in kaltem Wasser abgeschreckt. Dadurch sollte die Bildung der Subkornstrukturen ermöglicht und der einsetzende Kornwachstumsprozess unterbrochen werden. Eine detaillierte Darstellung der Wärmebehandlungsprozedur ist in Abbildung 3-2 (c) gezeigt.

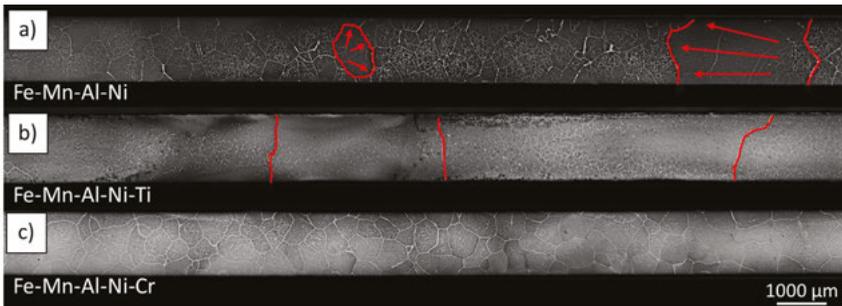


Abbildung 4-5 *Mikrostruktur von Fe-Mn-Al-Ni-X (X = Ti, Cr) nach einem Wärmebehandlungszyklus ohne Haltezeit im Einphasengebiet [180]. In Fe-Mn-Al-Ni (a) und Fe-Mn-Al-Ni-Ti (b) sind die Korngrenzen der abnormal gewachsenen Körner rot hervorgehoben und die Wachstumsrichtung der Körner mit roten Pfeilen angedeutet. In Fe-Mn-Al-Ni-Cr (c) wurden keine abnormal gewachsenen Körner beobachtet. Die Wärmebehandlung ist in Abbildung 3-2 (c) dargestellt.*

Aus den lichtmikroskopischen Übersichtsaufnahmen in Abbildung 4-5 geht hervor, dass das abnormale Kornwachstum bei der Fe-Mn-Al-Ni-Probe nur in zwei Körnern eingesetzt hat, wohingegen die Kornstruktur der Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Probe bereits bambusartig ausgeprägt ist. In Übereinstimmung mit den bereits zuvor gezeigten Ergebnissen fand bei der Fe-Mn-Al-Ni-Cr-Probe kein abnormales Kornwachstum statt. Es ist möglich, dass das beschleunigte Kornwachstum der Fe-Mn-Al-Ni-Ti-FGL zumindest zum Teil mit der niedrigeren Übergangstemperatur zwischen Einphasengebiet und Zweiphasengebiet zusammenhängt, da die Verweildauer im Einphasengebiet bei gleicher Zieltemperatur erhöht wird.

Zwei weitere Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Proben, die der gleichen Wärmebehandlungsprozedur wie zuvor unterzogen, jedoch bei 1000°C bzw. 1100°C abgeschreckt wurden, wiesen, im Gegensatz zu der bei 1225°C abgeschreckten Probe, keine abnormal gewachsenen Körner auf. Die maximale

Distanz zwischen verbliebenen Subkornstrukturen und Großwinkelkorngrenze der bei 1225°C abgeschreckten Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Probe betrug 13775 μm . Wird zudem die Aufheizzeit zwischen 1100°C, bei der noch kein Kornwachstum beobachtet werden konnte, und 1225°C zugrunde gelegt (750 s), kann eine erste experimentelle Abschätzung der GBMR erfolgen. Diese ergibt sich zu $1,84 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ und ist damit etwas höher als die experimentell ermittelte GBMR für Cu-Al-Mn ($= 1,6 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ [78]) und ungefähr eine Größenordnung höher als bei Fe-Mn-Al-Ni ($= 2,5 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ [77]).

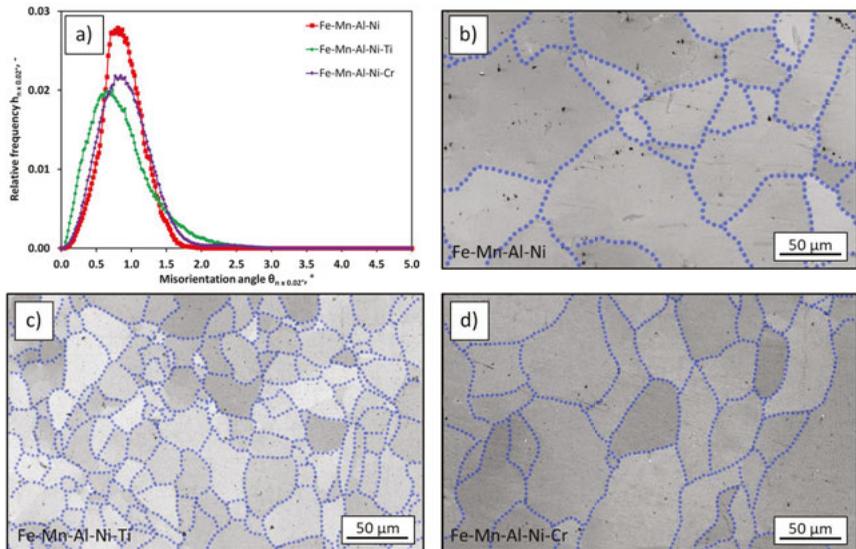


Abbildung 4-6 *Häufigkeitsverteilung der Missorientierungen von Fe-Mn-Al-Ni-X (X = Ti, Cr) und charakteristische IQ Darstellungen der Subkornstrukturen [180]. Die relative Häufigkeit über den Missorientierungswinkel ist in (a) für die verschiedenen Legierungszusammensetzungen dargestellt. In den IQ Darstellungen werden die Subkornstrukturen durch die blau gepunkteten Linien für (b) Fe-Mn-Al-Ni, für (c) Fe-Mn-Al-Ni-Ti und für (d) Fe-Mn-Al-Ni-Cr hervorgehoben. Details zur Wärmebehandlung sind in Abbildung 3-2 (c) dargestellt.*

Relative Häufigkeitsverteilungen der Missorientierungen der Subkornstrukturen von den einzelnen Legierungszusammensetzungen sowie EBSD IQ-Aufnahmen der Subkornstrukturen mit in blau hervorgehobenen Subkorn Grenzen sind in Abbildung 4-6 zu sehen. Aus den relativen Häufigkeitsverteilungen (a) geht hervor, dass der Einfluss der Legierungszusammensetzung auf

die Missorientierungen gering ist. So liegen die durchschnittlichen Missorientierungen der Subkörner für Fe-Mn-Al-Ni bei $0,88^\circ$, für Fe-Mn-Al-Ni-Ti bei $0,86^\circ$ und für Fe-Mn-Al-Ni-Cr bei $0,92^\circ$ und sind somit in guter Übereinstimmung mit dem von Omori et al. [77] für Fe-Mn-Al-Ni angenommenen Wert von 1° . Wird die spezifische Korngrenzenenergie γ_h von Fe-3Si ($= 0,617 \text{ J m}^{-2}$ [145]) zugrunde gelegt und 15° als kritischer Winkel θ_h zwischen Kleinwinkel- und Großwinkelkorngrenze [77,78] angenommen, können die spezifischen Subkorngrenzenenergien γ_s der einzelnen Legierungszusammensetzungen bestimmt werden (vgl. Gl. (2.18)). Sie ergeben sich zu $0,139 \text{ J m}^{-2}$ für Fe-Mn-Al-Ni, $0,137 \text{ J m}^{-2}$ für Fe-Mn-Al-Ni-Ti und $0,143 \text{ J m}^{-2}$ für Fe-Mn-Al-Ni-Cr.

Im Gegensatz zu den Missorientierungen ergeben sich starke Unterschiede bezüglich der Subkorngröße, wie die in (b) – (d) gezeigten Subkornstrukturen verdeutlichen. Es ist offensichtlich, dass die Subkornstrukturen bei Fe-Mn-Al-Ni-Ti mit einem durchschnittlichen Radius von $r_s (\text{Fe-Mn-Al-Ni-Ti}) = 11,6 \text{ }\mu\text{m}$ um ein Vielfaches kleiner sind als bei Fe-Mn-Al-Ni ($r_s (\text{Fe-Mn-Al-Ni}) = 54,6 \text{ }\mu\text{m}$) und Fe-Mn-Al-Ni-Cr ($r_s (\text{Fe-Mn-Al-Ni-Cr}) = 35,3 \text{ }\mu\text{m}$). Dies ist mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die veränderte Größe und Morphologie der γ -Phase in Fe-Mn-Al-Ni-Ti zurückzuführen, kann an dieser Stelle jedoch nicht abschließend bewertet werden.

Mit Hilfe der zuvor berechneten spezifischen Subkorngrenzenenergien γ_s , des molaren Volumens der α -Phase $V_{KG} (= 7,366 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ [68]) und der zuvor bestimmten durchschnittlichen Radien der Körner vor dem AGG r_n kann die Änderung der Gibbs Energie ΔG_{AGG} als Triebkraft für das AGG nach Gleichung (2.19) berechnet werden. Wie bereits in Kapitel 2.1.6 beschrieben, hängen die in der Gleichungen vorkommenden Konstanten davon ab, ob es sich um ein zwei- oder dreidimensionales Kornwachstum handelt und wie das Größenverhältnis von normalem Korn r_n zu abnormal wachsendem Korn r_a ist [76,77,145,157]. Wird ein dreidimensionales Kornwachstum und eine homogene Korngröße zu Beginn des AGG angenommen, d.h. $r_n = r_a$, kann die Änderung der Gibbs Energie ΔG_{AGG} mittels Gleichung (2.20) berechnet werden. Dagegen kann die maximal mögliche Triebkraft nach Gleichung (2.21) berechnet werden, wenn der Radius des abnormal wachsenden Kornes r_a als unendlich groß angenommen wird, d.h. $r_a \rightarrow \infty$.

Soll nun die GBMR der Körner nach Gleichung (2.22) berechnet werden, ist neben der Änderung der Gibbs Energie ΔG_{AGG} noch die Kenntnis der Korngrenzmobilität M_h erforderlich. Sie lässt sich mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten der Korngrenze $D_{KG} (= 5,33 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [77]), der Dicke der Korngrenze $\delta (= 7,5 \times 10^{-10} \text{ m}$ [77]), der Gaskonstanten $R (= 8314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$ und der Temperatur $T (= 1498,15 \text{ K})$ nach Gleichung (2.23) berechnen. Für eine homogene

Kornverteilung zu Beginn des AGG Prozesses ergeben sich folgende kalkulierte GBMRs: $1,60 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ für Fe-Mn-Al-Ni, $7,42 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ für Fe-Mn-Al-Ni-Ti und $2,56 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ für Fe-Mn-Al-Ni-Cr. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Tabelle A-1 im Anhang dargestellt. In dem Modell ist die größere GBMR des Fe-Mn-Al-Ni-Ti offensichtlich auf den kleineren Durchschnittsradius der Subkörner zurückzuführen. Werden die berechneten mit den experimentell gemessenen GBMRs in Fe-Mn-Al-Ni ($= 2,50 \times 10^{-6} \text{ m s}^{-1}$ [77]) und in Fe-Mn-Al-Ni-Ti ($= 1,84 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$) vergleichen, kommt es zwar im absoluten Betrag zu Abweichungen, das Modell belegt jedoch in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen eine stark erhöhte GBMR des Fe-Mn-Al-Ni-Ti. Mit Blick auf das Modell in Kombination mit den präsentierten experimentellen Ergebnissen kann daher darauf geschlossen werden, dass die verkleinerten Substrukturen eine zentrale Rolle für die erhöhte Triebkraft des AGG in Fe-Mn-Al-Ni-Ti spielen.

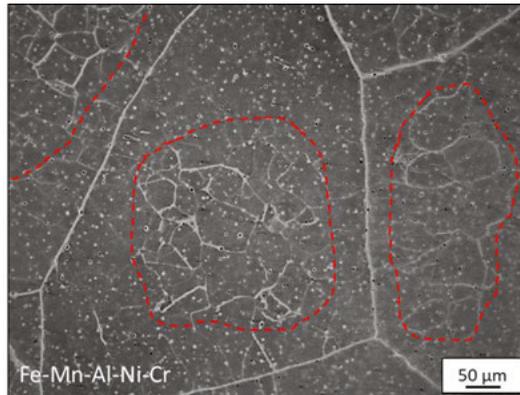


Abbildung 4-7 *Lichtmikroskopische Aufnahme der Mikrostruktur von Fe-Mn-Al-Ni-Cr nach einem Wärmebehandlungszyklus ohne Haltezeit im Einphasengebiet [180]. Bereiche höherer Subkornstrukturdichten sind durch rot gestrichelte Linien hervorgehoben. Details zur Wärmebehandlung finden sich in Abbildung 3-2 (c).*

Die Ergebnisse des Modells für die Fe-Mn-Al-Ni-Cr-FGL verdeutlichen, dass das Modell die experimentellen Befunde nicht immer korrekt widerspiegelt und dass zusätzliche Faktoren das abnormale Kornwachstum beeinflussen. In Abbildung 4-7 wird die charakteristische Mikrostruktur von Fe-Mn-Al-Ni-Cr nach einem Wärmebehandlungszyklus ohne Haltezeit im Einphasengebiet gezeigt (vgl. Wärmebehandlung Abbildung 3-2 (c)). Es wird deutlich, dass die Dichte der Subkornstrukturen in der Nähe der Großwinkelkorn Grenzen abnimmt und die

höchste Dichte in der Kornmitte zu beobachten ist. Wie bereits in Kapitel 2.1.6 beschrieben, wird vermutet, dass die LDZ zunächst mittels normalem Kornwachstum überwunden werden müssen, bevor das abnormale Kornwachstum einsetzt [78]. In Fe-Mn-Al-Ni-Cr sind die LDZs besonders stark ausgeprägt. Es ist möglich, dass das abnormale Kornwachstum vollständig unterdrückt wird, wenn die Triebkraft für das normale Kornwachstum so weit reduziert ist, dass die LDZ nicht überwunden werden können. Dies kann beispielsweise durch die mit dem normalen Kornwachstum verbundene sinkende Triebkraft und rüctreibende Triebkräfte, wie z.B. durch an der Oberfläche auftretende thermische Ätzfurchen, der Fall sein [83,145].

Auch Fe-Mn-Al-Ni-Cr-Proben, die nach einem Wärmebehandlungszyklus für 1 h bei 1225°C gehalten wurden, wiesen die charakteristischen LDZ auf. Es scheint daher erschwert zu sein, die LDZ in dieser Legierungszusammensetzung mittels normalen Kornwachstums zu überwinden. Möglicherweise kann eine Anpassung der Wärmebehandlung das abnormale Kornwachstum in Fe-Mn-Al-Ni-Cr ermöglichen. So wurde zum Beispiel eine homogenere Verteilung der Subkornstrukturen und somit eine Verringerung der LDZ in Cu-Al-Mn in Folge höherer Abkühl- und Aufheizraten beobachtet [78]. Entsprechende Untersuchungen sind jedoch nicht im Fokus der vorliegenden Arbeit.

Übertragbarkeit auf größere Bauteilabmessungen

Die Maße des bisher größten in der Literatur gezeigten Fe-Mn-Al-Ni-Einkristalls, der mittels AGG realisiert wurde, sind $30 \times 7,5 \times 1 \text{ mm}^3$ [77]. Um zu überprüfen, ob und in wie weit diese Größe durch die erhöhte GBMR in Fe-Mn-Al-Ni-Ti erreicht und übertroffen werden kann, wurden sowohl 100 mm lange Stäbe, als auch ein 300 mm langer Stab mit je 6,3 mm Durchmesser zyklisch wärmebehandelt und die Korngröße anschließend mittels Lichtmikroskopie, XRD, und EBSD charakterisiert. Wie in Abbildung 3-2 (d) zu sehen, wurde eine Kombination aus Wärmebehandlungszyklen zwischen 1225°C und 900°C und Zyklen mit niedrigeren Temperaturen im Einphasengebiet durchgeführt. Kusama et al. [78] fanden für Cu-Al-Mn heraus, dass sich die Missorientierung der Subkornstrukturen in Folge mehrerer Temperaturzyklen, deren obere Temperatur nur knapp über der Übergangstemperatur zwischen Zwei- und Einphasengebiet lag, erhöhte. Dadurch konnte die Triebkraft für das AGG in Cu-Al-Mn, in ähnlicher Weise wie durch die kleinere Subkorngröße in Fe-Mn-Al-Ni-Ti, erhöht werden. Um das Verfahren zu adaptieren, wurden die oberen Temperaturen der Wärmebehandlungszyklen unter Berücksichtigung der Dilatometermessungen auf 1150°C für Fe-Mn-Al-Ni und 1000°C für Fe-Mn-Al-Ni-Ti festgelegt. Darüber hinaus wurden die Aufheiz- und Abkühlraten auf 1 K min^{-1} herabgesetzt, um eine stärkere Selektion von nur wenigen abnormal wachsenden Körnern zu

erreichen [78]. Aus sechs 100 mm langen polykristallinen Fe-Mn-Al-Ni-Ti Stäben (vgl. Anhang Abbildung A-2 (b)) entstanden mittels zyklischer Wärmebehandlung fünf Einkristalle und eine Probe mit zwei Körnern. Dagegen wurde für die Fe-Mn-Al-Ni-Legierung bei sechs polykristallinen Proben (vgl. Anhang Abbildung A-2 (a)) nur ein Einkristall beobachtet sowie eine Probe mit zwei Körnern und vier Proben mit drei und mehr Körnern.

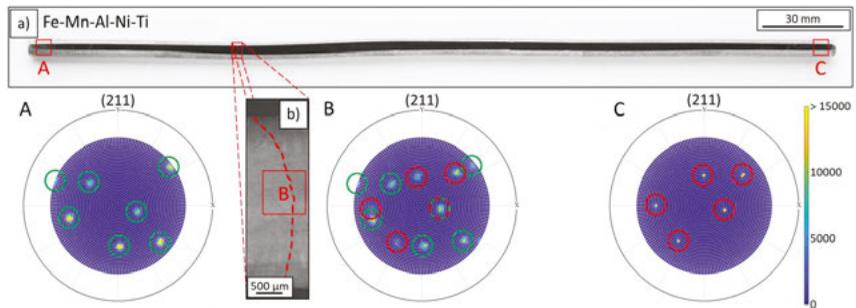


Abbildung 4-8 *Abnormales Kornwachstum in einem 300 mm langen Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Stab [180]. (a) Übersichtsaufnahme des 300 mm langen Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Stabs mit einem Durchmesser von 6,3 mm nach der in Abbildung 3-2 (d) gezeigten Wärmebehandlungsprozedur. (b) Lichtmikroskopische Aufnahme mit einer durch eine rot gestrichelte Linie hervorgehobenen Korngrenze. Die roten Kästchen markieren die Bereiche, in denen die mit A, B und C gekennzeichneten (211)-Polfiguren ermittelt wurden. Die Pole des rechten Kornes sind mit roten Kreisen hervorgehoben, die des linken Kornes mit grünen Kreisen. Die Legende bezieht sich auf die gemessene Intensität in den einzelnen Punkten der Polfiguren.*

In Abbildung 4-8 sind die Untersuchungsergebnisse des 300 mm langen Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Stabs nach der zyklischen Wärmebehandlung zu sehen. Aus der Detailaufnahme der Korngrenze und den (211)-Polfiguren, die an beiden Probenenden sowie an der Korngrenze aufgenommen wurden, geht hervor, dass die Probe aus einem circa 220 mm und einem 80 mm langen Korn besteht. Die Krümmung der Korngrenze weist zudem darauf hin, dass das größere Korn auf Kosten des kleineren Kornes gewachsen ist, so dass eine weitere Steigerung der Korngröße möglich erscheint. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass es durch das Zulegieren von Titan möglich ist, ausreichend grobkörnige Strukturen auch in großen, für die Anwendung interessanten Bauteilen auf Basis des Fe-Mn-Al-Ni Systems zu realisieren.

4.1.2 Abschreckempfindlichkeit

Wie bereits in Kapitel 1 bzw. 2.2.1 beschrieben, findet die Phasenumwandlung in Fe-Mn-Al-Ni zwischen einer austenitischen α -Hochtemperaturphase (krz) und einer martensitischen γ' -Tief-temperaturphase (kfz) statt. Wird der Gleichgewichtszustand bei RT betrachtet, ist allerdings nicht die α -Phase stabil, sondern vorwiegend die mit Diffusion verbundene γ -Phase (vgl. Abbildung 2-16). Diese nimmt nicht an der martensitischen Umwandlung teil und kann zusätzlich die Reversibilität durch Interaktion mit der γ' -Phase negativ beeinflussen [178]. Um Formgedächtniseffekte zu beobachten, muss daher zunächst ein metastabiler übersättigter α -Mischkristall erzeugt werden.

Einfluss der Abschreckprozedur auf Phasenbildung & Rissneigung

Wird Fe-Mn-Al-Ni rasch von der α -Hochtemperaturphase (krz) in kaltem Wasser auf RT abgeschreckt, kann die Bildung der γ -Phase vollständig unterdrückt werden.

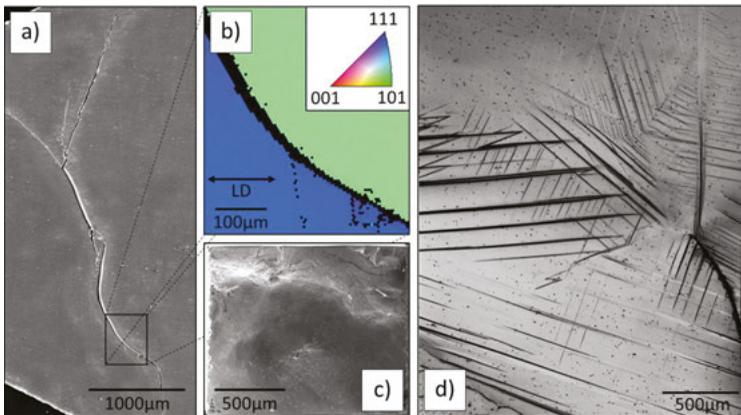


Abbildung 4-9 *Charakteristische Riss- und Martensitentstehung in Fe-Mn-Al-Ni durch Abschrecken in kaltem Wasser nach einer zyklischen Wärmebehandlung (teilweise aus [177]). (a) SE-Übersichtsaufnahme eines durch das Abschrecken entstandenen Risses mit IPF des hervorgehobenen Bereichs (b). Orientierungen sind für die LD dargestellt. In (c) ist die SE-Aufnahme einer charakteristischen Bruchfläche einer interkristallinen Schädigung dargestellt. Nach dem Abschrecken teilweise vorhandene martensitische Strukturen sind in der lichtmikroskopischen Aufnahme in (d) zu sehen. Die Wärmebehandlungsprozedur ist in Abbildung 3-2 (a) zu sehen: a) – c) 4 Zyklen d) 3 Zyklen. Temperatur im Einphasengebiet lag bei 1200°C.*

Allerdings kann es insbesondere entlang von Korngrenzen zur Rissbildung kommen, wie in der SE-Aufnahme in Abbildung 4-9 (a) und der dazugehörigen IPF-Orientierungskarte (inverse Polfigur, von engl. *inverse pole figure*) in (b) deutlich wird. Die Risse erstrecken sich oft über den gesamten Querschnitt der Probe und die in Abbildung 4-9 (c) gezeigte, sehr glatte Bruchfläche ist ein Indiz für das spröde Versagen entlang der Korngrenzen. Da es während des Abschreckens zu ausgeprägten lokalen Temperaturgradienten kommen kann, die hohe innere Spannungen zur Folge haben, ist es wahrscheinlich, dass die Risse auf thermisch induzierte Effekte zurückzuführen sind. Die mit dem Wachstum der Körner verbundene, vergrößerte Grenzfläche zwischen den Körnern sowie die zu erwartende hohe thermische Anisotropie kann dabei die Rissbildung weiter begünstigen. Neben der Entstehung von Rissen kann es zur Bildung von spannungsinduziertem Martensit während des Abschreckens kommen (vgl. Abbildung 4-9 (d)). In verschiedenen Studien sind Martensitstarttemperaturen M_s zwischen -82°C [133] und -6°C [175] für lösungsgeglühte und anschließend im Wasser abgeschreckte Fe-Mn-Al-Ni-Proben gemessen worden. Wird die niedrigste und damit die im Sinne der spannungsinduzierten Umwandlung unkritischste Martensitstarttemperatur M_s von -82°C als Vergleichswert und eine Steigung der Clausius-Clapeyron Gleichung von $0,52 \text{ MPa K}^{-1}$ [133] berücksichtigt (vgl. Kapitel 2.2.5), kann die notwendige Spannung für die martensitische Umwandlung berechnet werden. Für den betrachteten Fall beträgt diese bei RT (20°C) etwa 53 MPa. Vermutlich übersteigen die während des Abschreckvorgangs eingebrachten Spannungen lokal den kritischen Wert und bewirken so eine martensitische Phasenumwandlung.

Wird das versiegelte Glasröhrchen vor dem Abschrecken in kaltem Wasser zunächst für 5 Sekunden an Luft gekühlt, verlängert sich die Zeit in der sich die Legierung im Zweiphasengebiet befindet und es entsteht ein Gefüge aus α -Phase und γ -Phase, wobei sich Letztere vornehmlich ausgehend von den Korngrenzen bildet (vgl. Abbildung 4-10 (a)). Aus der in Abbildung 4-10 (b) gezeigten EBSD Phasendarstellung geht zudem hervor, dass die γ -Phase eine zerklüftete Struktur aufweist. Die in Abbildung 4-10 (c) – (f) dargestellten EDX Messungen zeigen, dass die γ -Phasenbildung mit einer diffusionsgesteuerten Entmischung insbesondere von Aluminium und Mangan verbunden ist. Wie durch die thermodynamische Betrachtung in Kapitel 2.2.1 bereits deutlich wurde, führt die Verringerung des Aluminiumgehalts und die Anreicherung von Mangan zu einer Stabilisierung der γ -Phase.

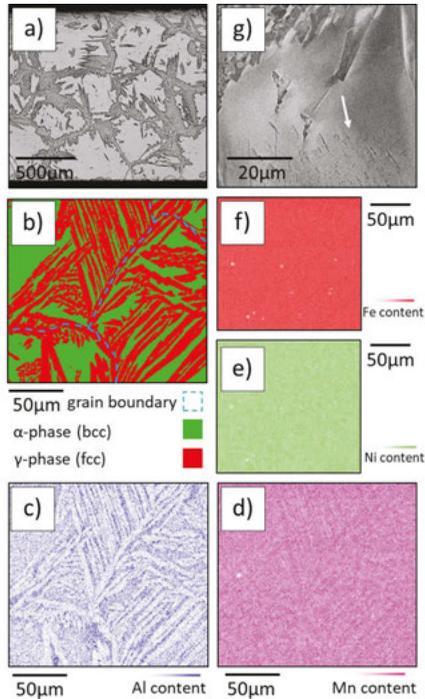


Abbildung 4-10 *Bildung der γ -Phase in Fe-Mn-Al-Ni in Folge langsamen Abkühlens aus dem Einphasengebiet [177]. (a) Lichtmikroskopische Aufnahme der angeätzten Oberfläche. (b) Repräsentative EBSD-Phasendarstellung mit dazugehörigen EDX-Messungen der einzelnen Elemente (c)-(f). (g) SE-Aufnahme, die einen Bereich mit Ausscheidungen im Korninneren (weißer Pfeil) zeigt. Die Wärmebehandlungsprozedur ist in Abbildung 3-2 (e) dargestellt.*

Die ungewöhnlich schnelle Entmischung und die damit verbundene Bildung der γ -Phase insbesondere entlang der Korngrenzen wurde bereits in Fe-Mn-Al-Legierungen beobachtet [69,187,188] und auf eine Festphasenumwandlung auf Grund der Kurzstreckendiffusion von Mangan und Aluminium über die Phasengrenzen zurückgeführt [187]. Neben der γ -Phasenbildung ausgehend von den Korngrenzen sind in Abbildung 4-10 (g) kleinere Ausscheidungen im Korninneren zu sehen. Diese erscheinen in der SE-Aufnahme nadel- bzw. plattenförmig und haben eine Länge von ungefähr 5 – 10 μm . Ihre Häufigkeit nimmt in der Nähe der γ -Phase, die sich entlang der Korngrenzen gebildet hat, ab.

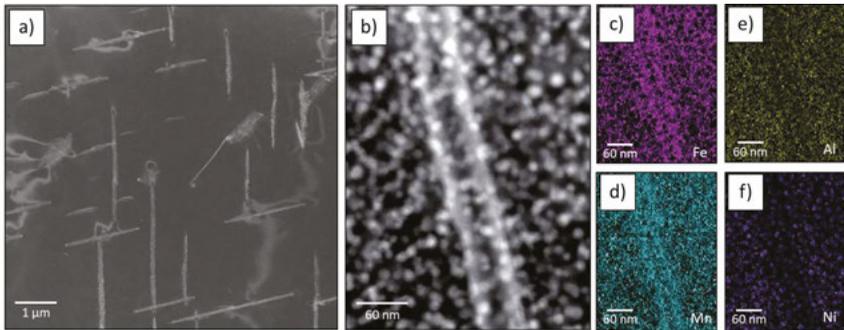


Abbildung 4-11 *TEM-Untersuchungen an nadel- bzw. plattenförmig erscheinenden Ausscheidungen.* (a) STEM-Übersichtsaufnahme. (b) HAADF-Detailaufnahme einer Ausscheidung mit dazugehörigen Darstellungen der EDX-Messungen für Eisen (c), Mangan (d), Aluminium (e) und Nickel (f).

Zusätzliche TEM-Untersuchungen der zuvor genannten Ausscheidungen in Abbildung 4-11 zeigen, dass diese nicht regellos angeordnet sind, sondern in bestimmten kristallographischen Beziehungen zum Austenit stehen. Zudem ist in der Detailaufnahme in (b) zu sehen, dass sie paarweise auftreten. Die zugehörigen EDX-Untersuchungen offenbaren eine Anreicherung von Mangan und eine Abreicherung von Aluminium und Nickel. Die Ergebnisse der EDX-Untersuchungen und die abnehmende Dichte der Ausscheidungen in der Nähe der γ -Phase, legen die Vermutung nahe, dass es sich hierbei um eine Bildung von Clustern als Vorstufe zur γ -Phase handelt. Allerdings sind weiterführende Untersuchungen für eine genaue Bestimmung der Phase der nadel- bzw. plattenförmig erscheinenden Ausscheidungen notwendig.

Wie bereits zuvor erwähnt, schränkt ein hoher Anteil an γ -Phase die funktionalen Eigenschaften der Legierung erheblich ein. Allerdings ist die langsam abgekühlte Probe frei von Rissen und spannungsinduziertem Martensit. In anderen Formgedächtnislegierungen wurde bereits gezeigt, dass die Bildung eines feinen Saums duktiler Zweitphase auf der Korngrenze die Rissanfälligkeit von spröden FGL erheblich reduzieren kann [93,119]. Diese Methode wurde als erstes von Ishida, Kainuma und Mitautoren genutzt, um die Duktilität von spröden Ni-Al-basierten FGL zu verbessern [189,190]. Basierend auf diesen Erkenntnissen, wurde in einem weiteren Versuch 80°C warmes Wasser als Abschreckmedium verwendet. Dadurch sollte zum einen die Entstehung eines feinen γ -Phasensaums auf der Korngrenze begünstigt werden, zum anderen aber auch ein erhöhter Widerstand gegen Martensitbildung erreicht werden.

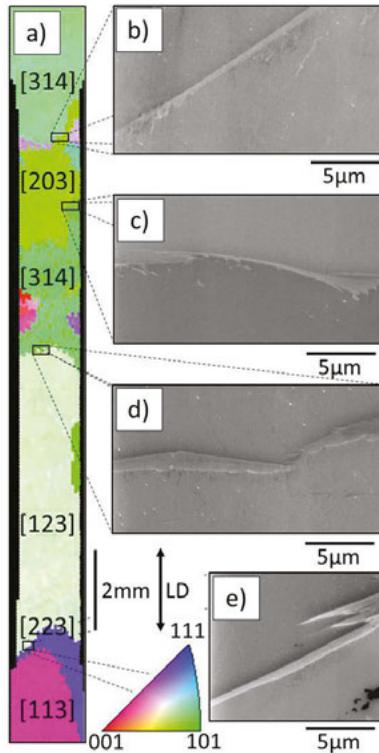


Abbildung 4-12 *Bambusartige Kornstruktur in Fe-Mn-Al-Ni nach einer zyklischen Wärmebehandlung und anschließendem Abschrecken in 80°C warmen Wasser [177]. (a) EBSD-Orientierungsdarstellung für die LD. (b)-(e) SE-Aufnahmen der in (a) hervorgehobenen Korngrenzen, die die Bildung der γ -Phase auf den Korngrenzen zeigen. Die Wärmebehandlungsprozedur ist in Abbildung 3-2 (a) dargestellt (vier Zyklen – obere Temperatur 1200°C).*

In Abbildung 4-12 (a) ist die EBSD Orientierungskarte einer grobkörnigen bambusartigen Fe-Mn-Al-Ni-Probe zu sehen, die nach einer zyklischen Wärmebehandlung in 80°C warmen Wasser abgeschreckt wurde. Die hervorgehobenen Bereiche in (b) – (e) zeigen SE-Aufnahmen der jeweiligen Korngrenzen. Es wird deutlich, dass die geringere Abschreckrate, die aus der geringfügig höheren Abschrecktemperatur resultiert, ausreicht, um einen 1 - 3 μm dicken γ -Phasensaum auf den Korngrenzen zu bilden. Dadurch können die Rissbildung sowie die Bildung von spannungsinduziertem Martensit während des Abschreckens erfolgreich unterdrückt werden. Es ist allerdings anzumerken, dass es durch die reduzierte Abschreckgeschwindigkeit auch zur Bildung der zuvor erwähnten nadel- bzw. plattenförmig erscheinenden Zweitphase

kommen kann. Eine genauere Betrachtung des Einflusses dieser Phase auf die funktionalen Eigenschaften erfolgt in Kapitel 4.2.2. Zudem gilt es zu beachten, dass sich die Abkühlbedingungen mit der Größe des Bauteils ändern und es bei großen Bauteilen unabhängig vom Abschreckmedium bzw. von der Abschrecktemperatur zu lokal unterschiedlichen Abschreckbedingungen kommen kann.

Einfluss von Titan und Chrom auf das Abschreckverhalten

Wie bereits anhand von Dilatometermessungen in Kapitel 4.1.1 gezeigt, stabilisieren sowohl Chrom als auch Titan die α -Phase im Fe-Mn-Al-Ni System. Um zu überprüfen, wie sich die Stabilisierung der α -Phase und eine möglicherweise geänderte Kinetik der Umwandlung auf das Abschreckverhalten der Legierung auswirkt, wurden jeweils eine Fe-Mn-Al-Ni-Cr und Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Probe bei 1225°C lösungsgeglüht und anschließend innerhalb von 240 s an der Luft auf RT abgekühlt. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4-13 zeigen repräsentative Mikrostrukturen der Proben nach der Wärmebehandlung. Es wird deutlich, dass die Bildung der γ -Phase sowohl bei Fe-Mn-Al-Ni-Cr (a) als auch bei Fe-Mn-Al-Ni-Ti (b) stark gehemmt ist. Der γ -Phasensaum der Fe-Mn-Al-Ni-Ti-FGL (eingefügte BSE-Aufnahme in (b)) weist zudem eine feinere Struktur als bei Fe-Mn-Al-Ni-Cr auf. Eine erste Untersuchung im Korninnenbereich mittels BSE zeigte zudem keine der zuvor erwähnten nadel- bzw. plattenförmig erscheinenden Ausscheidungen bei Fe-Mn-Al-Ni-Ti. Die Beobachtungen sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Dilatometermessungen aus Kapitel 4.1.1, in denen die Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Legierung die niedrigste Übergangstemperatur vom Einphasen- in das Zweiphasengebiet aufwies. Dies deutet auf eine stärkere Stabilisierung der α -Phase bei Fe-Mn-Al-Ni-Ti gegenüber den anderen betrachteten Legierungsvarianten hin. Weder bei Fe-Mn-Al-Ni-Ti noch bei Fe-Mn-Al-Ni-Cr sind nach dem Abkühlen Risse oder spannungsinduzierter Martensit zu erkennen.

Um zu prüfen, ob der γ -Phasensaum auf der Korngrenze bei Fe-Mn-Al-Ni-Ti ausreicht, um die Duktilität an der Korngrenze in ausreichendem Maße zu erhöhen, wurde zusätzlich ein Zugversuch an einer Probe mit Bambusstruktur durchgeführt. Die entsprechende Spannung-Dehnung-Kurve in Abbildung 4-13 (c) zeigt eine Bruchdehnung von 9,5 %. Das eingefügte Bild der Probe nach dem Versuch verdeutlicht anhand einer charakteristischen Korngrenze, dass die Korngrenzen auch nach dem Versuch intakt bleiben. Aus den gezeigten Ergebnissen kann geschlossen werden, dass die Veränderung der chemischen Zusammensetzung ein vielversprechender Weg ist, die hohe Abschreckempfindlichkeit der Fe-Mn-Al-Ni-FGL zu reduzieren und so eine bessere Prozessierbarkeit der Legierung zu erreichen.

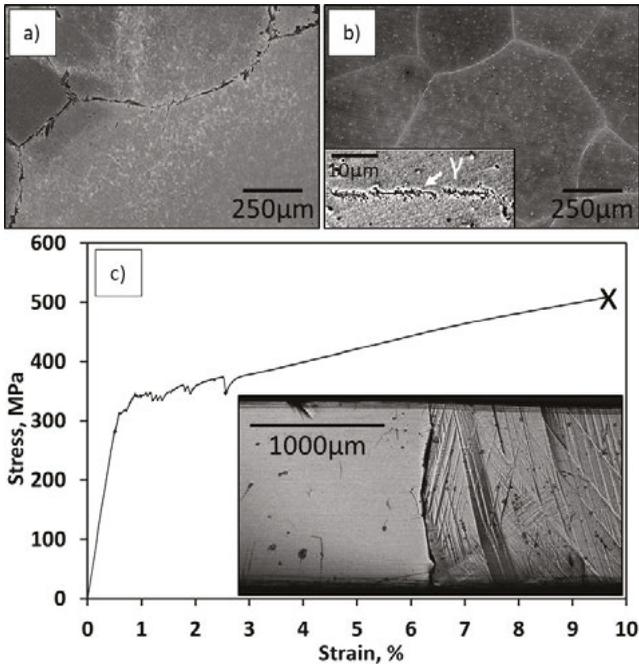


Abbildung 4-13 *Mikrostruktur und mechanisches Verhalten von an Luft aus dem Einphasengebiet abgekühlten Fe-Mn-Al-Ni-Cr und Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Proben (teilweise aus [178]). Lichtmikroskopische Aufnahmen von (a) Fe-Mn-Al-Ni-Cr und (b) Fe-Mn-Al-Ni-Ti nach einer Wärmebehandlung bei 1225°C für 1 h und anschließendem Abkühlen an der Luft. Das eingefügte Bild in (b) zeigt eine vergrößerte BSE-Aufnahme einer Korngrenze. (c) zeigt die Spannung-Dehnung-Kurve einer Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Probe mit Bambusstruktur sowie eine lichtmikroskopische Aufnahme zweier durch eine Korngrenze getrennte Körner nach dem Versuch. Die Wärmebehandlungsprozedur für (c) ist in Abbildung 3-2 (a) dargestellt. Die obere Temperatur betrug 1225°C bei drei Wärmebehandlungszyklen. Die Probe wurde an der Luft abgekühlt.*

4.1.3 Einfluss der β -Ausscheidungen

Wie in Kapitel 2.2.6 beschrieben, haben die kohärenten nanometrischen β -Ausscheidungen (B2 – krz) einen erheblichen Einfluss auf die funktionalen Eigenschaften der Fe-Mn-Al-Ni-FGL. Die fein verteilten Ausscheidungen verfestigen unter anderem die austenitische Matrix und steigern so die Härte der Legierung [133].

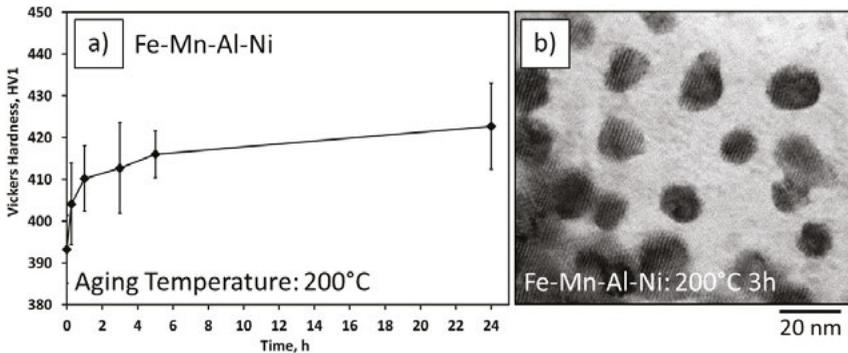


Abbildung 4-14 Zur Charakterisierung der β -Ausscheidungen in Fe-Mn-Al-Ni [191]. (a) Vickers Härte HV1 über die Auslagerungszeit bei einer Auslagerungstemperatur von 200°C. Die Proben wurden zuvor bei 1225°C für 30 min lösungsgeglüht und in kaltem Wasser abgeschreckt (vgl. Abbildung 3-2 (f)). (b) Repräsentative TEM-Aufnahme der β -Ausscheidungen in einer dreifach zyklisch wärmebehandelten, in 80°C warmen Wasser abgeschreckten und anschließend für 3 h bei 200°C ausgelagerten Fe-Mn-Al-Ni-Probe (vgl. Abbildung 3-2 (a), obere Temperatur 1200°C).

In Abbildung 4-14 ist die Vickers Härte in Abhängigkeit der Auslagerungsdauer bei 200°C für zuvor bei 1225°C für 30 min lösungsgeglühte und anschließend in kaltem Wasser abgeschreckte Fe-Mn-Al-Ni-Proben zu sehen. Es wird deutlich, dass die Härte zunächst stark ansteigt und die Kurve mit erhöhter Haltezeit abflacht. Eine gute Balance aus Verfestigung der Matrix und Erhalt der Kohärenz zwischen Teilchen und Matrix wurde von Tseng et al. [133] für eine Auslagerungszeit von 3 h bei 200°C in (001)-orientierten Einkristallen beobachtet. Allerdings zeigten Ozcan et al. [173,176] bei stark $\langle 101 \rangle$ -texturierten Drähten, in denen nach der Auslagerung bei 200°C für 3 h eine Ausscheidungsgröße von 6 – 9 nm vorlag, Kaltauslagerungseffekte, die die funktionalen Eigenschaften stark beeinflussten (vgl. Kapitel 2.2.6). In Abbildung 4-14 (b) ist eine TEM-Aufnahme von einer zyklisch wärmebehandelten, in 80°C warmen Wasser abgeschreckten und anschließend für 3 h bei 200°C ausgelagerten Fe-Mn-Al-Ni-Probe aus der vorliegenden Arbeit zu sehen. Die durchschnittliche Größe der β -Teilchen liegt zwischen 10 und 14 nm und ist damit etwas größer als bei Tseng et al. [133] und Ozcan et al. [173]. Dies könnte neben leichten Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung auf die erhöhte Abschrecktemperatur zurückzuführen sein. So wurde in mehreren Studien gezeigt, dass sich bereits während des Abschreckens in kaltem Wasser Cluster sowie β -Ausscheidungen in der Matrix bilden können [31,133,176], d.h. die benötigte Zeit zur Ausscheidungsbildung ist relativ gering. Durch eine Erhöhung der Abschrecktemperatur verlängert

sich auch die Verweildauer im für die Auslagerung relevanten Temperaturbereich, so dass anzunehmen ist, dass bereits nach dem Abschrecken größere Ausscheidungsteilchen als bei im kalten Wasser abgeschreckten Proben vorhanden sind. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Ozcan et al. [176] konnte an zwei nahezu gleich orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Proben mit einer initialen Ausscheidungsgröße zwischen 10 und 14 nm, die zum einen direkt nach der Auslagerung und zum anderen nach einer zusätzlichen zweijährigen Lagerzeit bei RT getestet wurden, keine Veränderung der funktionalen Eigenschaften beobachtet werden (vgl. Anhang Abbildung A-3) [89]. Die fehlenden Kaltauslagerungseffekte in diesem Zustand sind wahrscheinlich auf die erhöhten Diffusionswege, die mit den relativ großen Ausscheidungen bei nahezu konstantem Volumenanteil verbunden sind [133], zurückzuführen. Eine Ausscheidungsgröße von 10 – 14 nm scheint somit geeignet, zeitlich stabile funktionale Eigenschaften in Fe-Mn-Al-Ni einzustellen. Weitergehende Aussagen zum Einfluss der chemischen Zusammensetzung sowie evtl. vorhandener leichter Elemente sind auf Basis der vorhandenen Daten nicht möglich.

Um darzustellen, welche Auswirkungen das Hinzulegen weiterer Legierungselemente auf die Ausscheidungskinetik der β -Teilchen haben kann, sind in Abbildung 4-15 ausgewählte TEM-Ergebnisse eines per zyklischer Wärmebehandlung hergestellten Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Einkristalls, der nach dem Drahtrodieren nochmals bei 1225°C für 30 min lösungsgeglüht und in 80°C warmen Wasser abgeschreckt wurde, gezeigt. Auf Grund der eingeschränkten Kinetik des AGG und den damit verbundenen Einschränkungen im funktionalen Verhalten polykristalliner Zustände (vgl. Kapitel 2.2.4 und 4.1.1) wurde hingegen auf die entsprechend tiefgreifende Charakterisierung der Teilchen im Fe-Mn-Al-Ni-Cr System verzichtet. In (a) ist deutlich zu erkennen, dass in der lösungsgeglühten Probe bereits β -Ausscheidungen vorhanden sind. Dies wird sowohl durch die Anreicherung von Aluminium und Nickel im EDX Linienscan (b) als auch durch die Beugungsergebnisse (d) des in (c) markierten Bereichs deutlich. Die SAED-Aufnahme zeigt dabei die $[001]_{\alpha} \parallel [001]_{\beta}$ Orientierungsbeziehung zwischen der α - und der β -Phase.

Die Größe der Teilchen beträgt zwischen 8 und 16 nm und ist somit in einer ähnlichen Größenordnung wie bei Fe-Mn-Al-Ni nach einer Auslagerungsbehandlung von 3 h bei 200°C. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass das Zulegen von Titan nicht nur Einfluss auf die Wachstumskinetik der Körner, sondern auch auf die Ausscheidungskinetik der β -Teilchen hat.

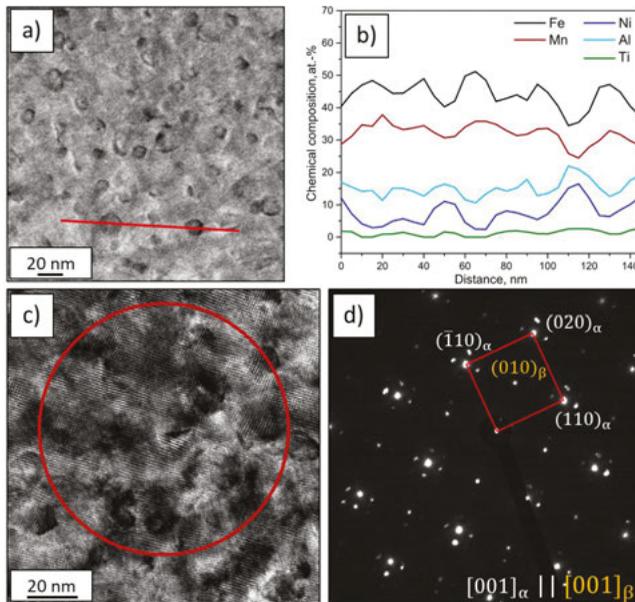


Abbildung 4-15 Zur Charakterisierung der β -Ausscheidungen in Fe-Mn-Al-Ni-Ti [180]. (a) STEM-Aufnahme eines per AGG erzeugten Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Einkristalls der bei 1225°C für 30 min lösungsgeglüht und anschließend in 80°C warmen Wasser abgeschreckt wurde (vgl. Abbildung 3-2 (d) und (f)). Die rote Linie kennzeichnet den Bereich des in (b) gezeigten EDX-Linienscans. TEM-Aufnahme (c) mit dazugehöriger SAED-Aufnahme (d) des in (c) markierten Bereichs.

4.2 Funktionale Charakterisierung

Um den Einfluss der Mikrostruktur auf das funktionale Verhalten und im Speziellen auf das pseudoelastische Verhalten zu untersuchen, werden im Folgenden Versuchsergebnisse dargestellt und diskutiert, die mittels komplementärer Verfahren ermittelt wurden. Dabei wurde sich vor allem auf die Legierungssysteme Fe-Mn-Al-Ni und Fe-Mn-Al-Ni-Ti fokussiert, da eine geeignete Mikrostruktur bei der Fe-Mn-Al-Ni-Cr-FGL auf Grund der eingeschränkten Kinetik des AGG nicht realisiert werden konnte (vgl. Kapitel 4.1.1). Im ersten Teil werden bambusartig strukturierte Proben und Einkristalle unter quasistatischer Belastung charakterisiert und die mechanischen Eigenschaften mittels CLSM, DIC und Lichtmikroskopie mit der Mikrostruktur verknüpft. Im Weiteren werden Fe-Mn-Al-Ni-Einkristalle funktional ermüdet und mittels REM

sowie TEM untersucht, um die Mechanismen der funktionalen Ermüdung zu erforschen. Zuletzt werden zwei deskriptive Modelle vorgestellt, die die mikrostrukturellen Ausprägungen mit den funktionalen Merkmalen verknüpfen.

Um gute pseudoelastische Eigenschaften zu erzielen und gleichzeitig ein in zeitlicher Dimension stabiles Verhalten zu generieren, werden die mechanischen Eigenschaften, soweit nicht anders angegeben, anhand von bei 200°C für 3 h ausgelagerten Fe-Mn-Al-Ni-Proben und lösungsgeglühten Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Proben charakterisiert.

4.2.1 Quasistatische Charakterisierung

Die im Folgenden gezeigten und diskutierten Ergebnisse zum Einfluss der Kornorientierung und des Charakters der Großwinkelkorngrenzen wurden an bambusartig strukturierten Fe-Mn-Al-Ni-Zugproben durchgeführt, da die Anisotropie der funktionalen Eigenschaften im Zug stärker als im Druck ausgeprägt ist (vgl. Kapitel 2.2.3). Details der Wärmebehandlung sind in Abbildung 3-2 (a) dargestellt (3 Zyklen, Temperatur im Einphasengebiet 1200°C, Abschrecktemperatur 80°C). In Ergänzung dazu wurden für die Untersuchung des Einflusses der Subkornstrukturen einzelne Druckproben aus einem per AGG erhaltenen Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Einkristall entnommen. Dadurch sollte unter anderem der Einfluss von Großwinkelkorngrenzen ausgeschlossen werden und sichergestellt werden, dass sich verzwillingter Martensit in der untersuchten Orientierung bildet (vgl. Kapitel 2.2.3). Zudem hatte der untersuchte Zustand eine besonders hohe durchschnittliche Missorientierung der Subkornstrukturen. Als Einkristall wurde eine der in Kapitel 4.1.1 erwähnten 100 mm Stangen verwendet. Nach dem Drahterodieren wurden die Proben erneut bei 1225°C für 30 min lösungsgeglüht und anschließend in 80°C warmen Wasser abgeschreckt, um Einflüsse aus dem Erodierprozess zu vermeiden. Details zur Lösungsglühbehandlung sind in Abbildung 3-2 (f) gezeigt.

Einfluss der Kornorientierung auf das pseudoelastische Verhalten

In Kapitel 2.1.4 wurde bereits dargelegt, dass die Kornorientierungen in FGL einen starken Einfluss auf die funktionalen Eigenschaften haben. Auf Grundlage von ISTs und nachgeschalteten TEM-Untersuchungen, jeweils unter Betrachtung der theoretischen Umwandlungsdehnungen, konnte für Fe-Mn-Al-Ni gezeigt werden, dass die Reversibilität der martensitischen Umwandlung stark mit der Bildung von entzwillingtem bzw. verzwillingtem Martensit korreliert (vgl. Kapitel 2.2.3).

So wurde unter anderem in einem $\langle 001 \rangle$ -orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Einkristall unter Zugbelastung ab einer aufgebrauchten Dehnung von über 4% eine abnehmende Reversibilität der martensitischen Umwandlung beobachtet, während in einem $\langle 123 \rangle$ -orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Einkristall unter Zugbelastung bis zum Versagen der Probe bei circa 9% aufgebrauchter Dehnung eine gute Reversibilität der martensitischen Umwandlung zu sehen war [71]. In ergänzenden TEM-Untersuchungen an einem zuvor bis 8% Dehnung belasteten $\langle 001 \rangle$ -orientierten Einkristall wurde nur eine (entzwillingte) Martensitvariante beobachtet und die ausgeprägte Irreversibilität in der Orientierung mit dem Entzwillingen des Martensits verknüpft. Zur Untersuchung der hohen Reversibilität der Umwandlung in der $\langle 123 \rangle$ -Orientierung wurde eine nicht ausgelagerte und somit durch eine irreversible martensitische Umwandlung gekennzeichnete Probe bis 4% Dehnung belastet und anschließend im TEM charakterisiert. Dabei wurden verzwillingte Martensitvarianten beobachtet und die Befunde mit der hohen Reversibilität der Orientierung in Bezug gesetzt. Allerdings wurde so der Einfluss der β -Teilchen auf die Martensitvariantenauswahl in der $\langle 123 \rangle$ -Orientierung weitgehend ausgeblendet. Um zu erforschen, warum die $\langle 001 \rangle$ -orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Einkristalle bis zu einer bestimmten Dehnung eine gute Reversibilität aufweisen und um zu überprüfen ob eine hohe Reversibilität tatsächlich mit der Dehnungsakkommodation allein durch verzwillingten Martensit verbunden ist, wurden in situ Versuche an bambusartig strukturierten Zugproben durchgeführt (siehe Abbildung 4-16). Die Spannung-Dehnung-Kurven zeigen das pseudoelastische Verhalten einer Probe, in der ein nahe $\langle 101 \rangle$ -orientiertes Korn umwandelt (b) und einer Probe in der ein nahe $\langle 001 \rangle$ -orientiertes Korn umwandelt (d). Im Folgenden werden diese als nahe $\langle 101 \rangle$ -orientierte Probe bzw. als nahe $\langle 001 \rangle$ -orientierte Probe bezeichnet. Wie bereits in Kapitel 2.2.3 beschrieben, führen die unterschiedlichen Orientierungen zu verschiedenen RSSF, so dass die nahe $\langle 001 \rangle$ -orientierte Probe eine geringere Umwandlungsspannung σ_{crit} im Vergleich zur nahe $\langle 101 \rangle$ -orientierten Probe aufweist. Wird die Reversibilität der Dehnung betrachtet, zeigt sich eine hohe Reversibilität in der Probe, in der das nahe $\langle 101 \rangle$ -orientierte Korn martensitisch umgewandelt ist und eine teilweise Reversibilität in der Probe, in der das rechte, nahe $\langle 001 \rangle$ -orientierte Korn umgewandelt ist.

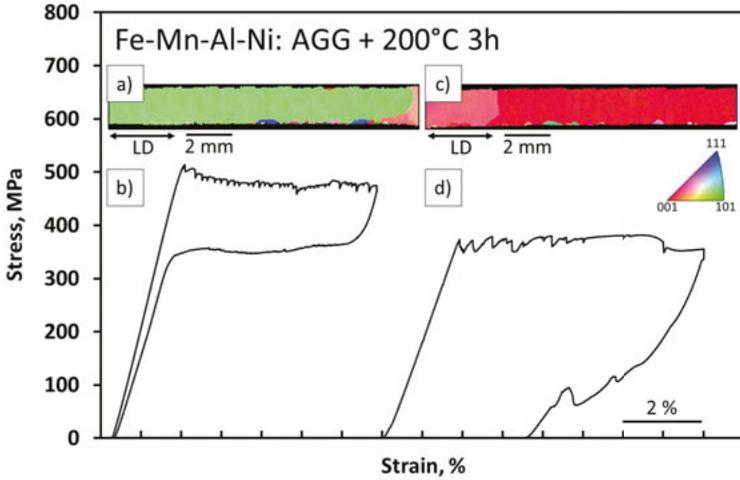


Abbildung 4-16 Funktionale Eigenschaften von Fe-Mn-Al-Ni-Proben mit unterschiedlichen Orientierungen [192]. EBSD-Orientierungsdarstellung in LD (a) und dazugehörige Spannung-Dehnung-Kurve bis 7% aufgebrachter Dehnung (b) einer nahe $\langle 101 \rangle$ -orientierten Bambusprobe, EBSD-Orientierungsdarstellung in LD (c) sowie dazugehörige Spannung-Dehnung-Kurve bis 8% aufgebrachter Dehnung (d) einer nahe $\langle 001 \rangle$ -orientierten Bambusprobe.

CLSM-Übersichtsaufnahmen der in Abbildung 4-16 (a) gezeigten Probe im belasteten Zustand bei 7% Dehnung und nach der Entlastung sind in Abbildung 4-17 (a) bzw. (b) dargestellt. In guter Übereinstimmung mit den mechanischen Kurven, ist die mit der martensitischen Umwandlung verbundene Topographie (a) nach der Entlastung (b) nicht mehr sichtbar. Anhand der Aufnahme im belasteten Zustand wird zudem deutlich, dass innerhalb des Kornes nur Martensitplatten einer Orientierung entstehen, so dass sich eine einheitliche martensitische Phasengrenze bilden kann. Die Martensitplatten können dabei, wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben, aus mehreren Martensitvarianten bestehen. In Abbildung 4-17 (c) ist die Auswertung der mittels DIC ermittelten lokalen Dehnungsverteilung in LD des in Abbildung 4-17 (a) gekennzeichneten Bereichs dargestellt. Da die Dehnung in FGL hauptsächlich lokal durch die martensitische Umwandlung akkommodiert wird (vgl. Kapitel 2.1.3), unterscheidet sich der Betrag der lokalen Dehnung von der globalen Dehnung. Die in dem dargestellten Bereich per DIC maximal gemessene Dehnung beträgt 9,2%. Um eine Zuordnung der Martensitplatte zu einer verzwilligten bzw. entzwilligten Struktur zu erlauben, kann die maximal gemessene Dehnung (lokale Beträge) mit den theoretisch berechneten Umwandlungsdehnungen dieser Orientierung (vgl.

Kapitel 2.2.3) verglichen werden. So beträgt die theoretische Umwandlungsdehnung für den Fall, dass sich verzwillingter Martensit bildet 9 – 9,5 % und für den Fall, dass sich entzwillingter Martensit bildet 12 – 14 %. Es ist offensichtlich, dass die durch die Martensitplatten akkommodierte Dehnung nahezu identisch mit der theoretischen Umwandlungsdehnung des verzwillingten Martensits ist. Trotz anderer Effekte, die die lokale Dehnungsmessung beeinflussen, wie z.B. der elastische Dehnungsanteil, eine mögliche Plastifizierung oder die hohe Topographie während der Umwandlung (da nur 2D-Informationen ausgewertet werden), sind die gezeigten Ergebnisse ein starkes Indiz dafür, dass sich in dieser Orientierung verzwillingter Martensit bildet, der mit einer hohen Reversibilität der Umwandlung einhergeht.

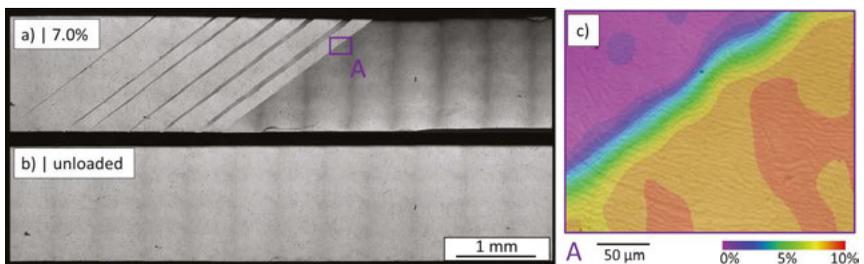


Abbildung 4-17 *In situ Charakterisierung der in Abbildung 4-16 (a) dargestellten nahe {101}-orientierten Probe [192]. CLSM-Übersichtsaufnahmen der Probe im belasteten (a) und entlasteten (b) Zustand. (c) Lokale Dehnungsverteilung des in (a) markierten Bereichs.*

Die CLSM-Übersichtsaufnahme in Abbildung 4-18 (a) zeigt, dass sich bei 5 % aufgebrachter Dehnung in der in Abbildung 4-16 (c) dargestellten nahe (001)-orientierten Probe zunächst viele unterschiedlich orientierte Martensitplatten bilden, die mit einer sichtbaren Topographieänderungen verbunden sind. Bei der maximalen Belastung von 8 % Dehnung (b) entsteht dann um die mit B gekennzeichnete Stelle ein optisch einheitlich aussehender Bereich, in dem nicht mehr zwischen einzelnen Martensitplatten differenziert werden kann. Dieser Bereich ist darüber hinaus durch eine deutliche Einschnürung der Probe gekennzeichnet. Wird die Probe entlastet (c), zeigt sich an der Stelle der Einschnürung ein hohes Maß an Irreversibilität, wohingegen einzelne Martensitplatten außerhalb des eingeschnürten Bereichs nach der Entlastung reversibel rückumwandeln. Die teilweise Rückumwandlung einzelner Bereiche korreliert gut mit der in Abbildung 4-16 (d) dargestellten Spannung-Dehnung-Kurve, die eine teilweise Reversibilität der Umwandlung zeigt. Zur genaueren Analyse der Ergebnisse wurden die lokalen Dehnungen in LD mittels DIC in den in Abbildung 4-18 (b) mit A und B gekennzeichneten

Bereichen bestimmt (siehe Abbildung 4-18 (d) und (e)). Während die maximal gemessene Dehnung in dem mit A gekennzeichneten reversiblen Bereich bei circa 11,4 % liegt, ist die maximal gemessene Dehnung in dem mit B gekennzeichneten irreversiblen Bereich mit circa 23,3 % deutlich größer. Ein Vergleich der Werte mit den theoretischen Umwandlungsdehnungen für diese Orientierung zeigt, dass die gemessene Dehnung im reversiblen Bereich annähernd mit der theoretischen Umwandlungsdehnung des verzwilligten Zustands (10,5 – 11 %) übereinstimmt, wohingegen die gemessene Dehnung im irreversiblen Bereich annähernd mit der theoretischen Umwandlungsdehnung des entzwilligten Zustands (26 %) übereinstimmt.

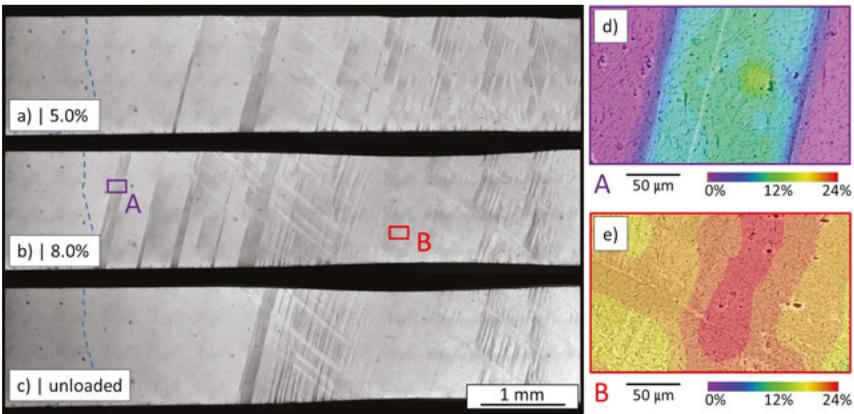


Abbildung 4-18 *In situ Charakterisierung der in Abbildung 4-16 (c) dargestellten nahe {001}-orientierten Probe [192]. CLSM-Übersichtsaufnahmen der Probe bei (a) 5 % Belastung, (b) 8 % Belastung und im (c) entlasteten Zustand. (d) und (e) zeigen lokale Dehnungsverteilungen der in (b) markierten Bereiche. Die blau gestrichelten Linien in (a), (b) und (c) kennzeichnen die Korngrenze.*

Zwar sind die gemessenen Dehnungswerte wiederum durch die bereits zuvor angesprochenen Effekte überlagert, es ist jedoch naheliegend, dass sich zunächst verzwilligter Martensit im Gefüge bildet, der bei fortschreitender Belastung entzwilligt und somit eine irreversible Verformung der Probe zur Folge hat. Wie in den CSLM-Übersichtsaufnahmen zu sehen, ist die Entzwilligung dabei mit einer Umorientierung der einzelnen Martensitplatten zu einem einheitlichen martensitischen Bereich und mit einer deutlich sichtbaren Einschnürung der Probe verbunden.

Einfluss von Großwinkelkorngrenzen auf das pseudoelastische Verhalten von bambusartigen Strukturen

Trotz der Möglichkeit auch große Einkristalle mittels AGG herzustellen, sind bambusartige Strukturen nicht zuletzt im Hinblick auf Bauteilgrößenbegrenzungen und sicherer Prozessierbarkeit von großem Interesse für mögliche Anwendungen. Aus diesem Grund ist es wichtig, den Einfluss von Korngrenzen auf das pseudoelastische Verhalten in bambusartigen Strukturen zu untersuchen. Insbesondere Ueland und Schuh [117–119,193] erforschten in ihren Arbeiten bereits den Einfluss von Korngrenzen in Cu-Al-Ni- und Cu-Zn-Al-FGL-Drähten. Dabei fanden sie heraus, dass die Körner in bambusartigen Strukturen sequentiell aktiviert werden und die martensitische Umwandlung zunächst bevorzugt innerhalb eines Kornes abläuft. Erreichte eine Umwandlungsfront die Korngrenze zu einem benachbarten Korn, wandelten die Bereiche in der Nähe der Korngrenze nur partiell um und es entstanden zusätzliche Martensitplatten mit anderer Orientierung. Auch im benachbarten Korn fand zunächst eine partielle Umwandlung in der Nähe der Korngrenzen statt, bevor die Dehnung wiederum bevorzugt innerhalb des Kornes akkommodiert wurde. Im Vergleich zu den von Ueland und Schuh untersuchten Legierungen ist die Umwandlung in Fe-Mn-Al-Ni oftmals schlagartig, d.h. große Martensitplatten wandeln unmittelbar um und es ist zunächst keine wachsende Phasenfront zu beobachten. Diese Umwandlungsereignisse sind häufig mit einem plötzlichen Abfall der mechanischen Spannung verbunden [173,177]. Um zu erforschen, ob das Umwandlungsverhalten an den Korngrenzen von Proben mit Bambusstrukturen Auswirkungen auf das funktionale Verhalten hat, wurden in situ Zugversuche an zwei Fe-Mn-Al-Ni Proben, die durch unterschiedliche Missorientierungen zwischen den beteiligten Körnern gekennzeichnet waren, durchgeführt. Dabei wird im Rahmen dieser Arbeit Bezug zum Winkel der Missorientierung genommen und keine weitere Analyse der Missorientierungen durchgeführt.

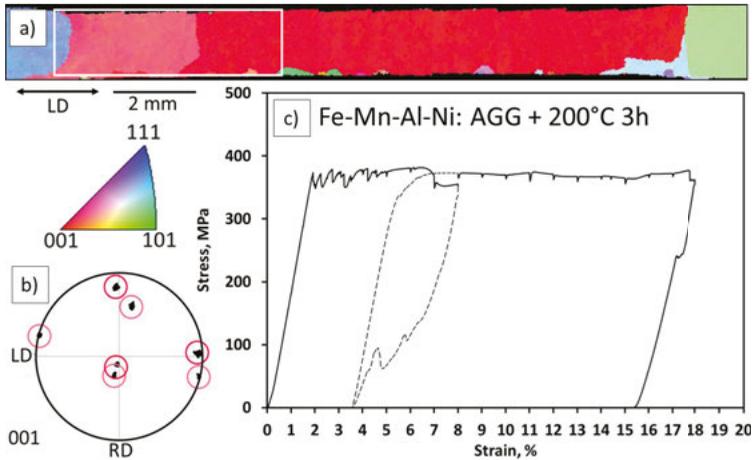


Abbildung 4-19 Funktionale Eigenschaften einer Fe-Mn-Al-Ni-Probe mit geringer Misorientierung zwischen den Körnern [192]. (a) EBSD-Orientierungsdarstellung der in Abbildung 4-16 (c) und (d) dargestellten Probe in LD mit einem durch einen weißen Rahmen hervorgehobenen Bereich, in dem die in situ Charakterisierung der Korngrenze erfolgte. (b) Zugehörige (001)-Polfigur, die die Orientierung der an der Umwandlung beteiligten Körner zeigt. (c) Spannung-Dehnung-Kurve mit einer maximalen Belastung von 18 % Dehnung. Die einzelnen Pole in (b) sind durch farbige Kreise den Körnern in (a) zugeordnet.

In Abbildung 4-19 ist die die EBSD-Orientierungskarte (a), die dazugehörige (001)-Polfigur der an der Umwandlung beteiligten Körner (b) sowie die Spannung-Dehnung-Kurve bis zu einer maximalen Dehnung von 18% (c) der bereits zuvor untersuchten Zugprobe dargestellt. Die dabei untersuchte Korngrenze zwischen den beiden nahe $\langle 001 \rangle$ -orientierten Körnern hat eine Misorientierung von 23° . Es ist ersichtlich, dass die Probe nach der erneuten Belastung ein ähnliches Spannungsplateau wie zuvor ausbildet und nur eine geringe Reversibilität der Dehnung nach der Entlastung der Probe auftritt. In Abbildung 4-20 (a) ist eine CLSM-Übersichtsaufnahme des in Abbildung 4-19 (a) weiß gekennzeichneten Bereichs der Probe im belasteten Zustand bei 18 % Dehnung zu sehen. Insbesondere im Bereich der blau gestrichelten Korngrenze ist zu erkennen, dass die durch Topographieänderungen gekennzeichneten Martensitplatten fast ohne Änderung der Orientierung über die Korngrenzen hinweg verlaufen. Dies steht im Gegensatz zu den Beobachtungen von Ueland und Schuh [117–119,193], in denen die Korngrenzen zwar einen Einfluss auf die Auswahl der Orientierungen der Martensitplatten innerhalb der einzelnen Körnern haben, die gleich orientierten Platten aber nicht korngrenzübergreifend

auftraten. Trotz der korngrenzübergreifenden Martensitplatten schreitet die Umwandlung, wie in Abbildung 4-20 (a) zu sehen, nicht von der Korngrenze ausgehend voran, sondern, ähnlich wie auch von Ueland und Schuh berichtet, im Korninneren. Dies wird durch die mit einem schwarzen Pfeil markierte Martensitplatte im Inneren des Kornes deutlich.

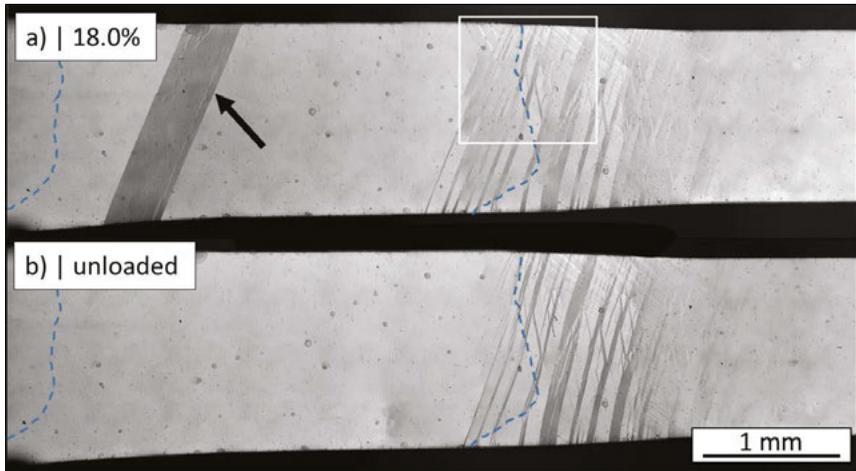


Abbildung 4-20 *CLSM-Übersichtsaufnahmen der in Abbildung 4-19 (a) dargestellten Probe [192]. Die Aufnahme (a) zeigt die Probe bei 18 % Dehnung und (b) nach der anschließenden Entlastung. Das weiße Kästchen in (a) markiert die Stelle der Detailaufnahme in Abbildung 4-21 (a). Korngrenzen sind durch blau gestrichelte Linien gekennzeichnet. Der schwarze Pfeil zeigt auf eine Martensitplatte im zuletzt aktivierten Korn, die eine reversible Umwandlung zeigt.*

Nach der Entlastung (Abbildung 4-20 (b)) ist der durch den schwarzen Pfeil markierte Bereich reversibel zurück umgewandelt, wohingegen die Betrachtung der Korngrenze offenbart, dass sowohl im zuletzt als auch im zuerst umgewandelten Korn im Bereich der Korngrenze eine Vielzahl an Martensitplatten zurückbleibt. Ein Abgleich der in situ Beobachtungen mit der Spannung-Dehnung-Kurve aus Abbildung 4-19 (b) zeigt, dass die plötzliche Umwandlung der Martensitplatte innerhalb des zuletzt aktivierten Kornes einem Abfallen der Spannung kurz vor Ende der Belastung zugeordnet werden kann. Die Rückumwandlung in diesem Bereich führt dann wiederum zu einem Spannungsplateau bei der Entlastung der Probe. Zur genaueren Untersuchung des Korngrenzbereichs ist in Abbildung 4-21 (a) der in Abbildung 4-20 (a) markierte Ausschnitt der Korngrenze im belasteten Zustand dargestellt. In dieser Abbildung wird deutlich, dass es trotz der geringen Missorientierung zwischen den Körnern zu Störungen im

Bereich der Korngrenze kommt, die mit der Bildung von zusätzlichen Martensitplatten mit abweichender Orientierung verbunden sind. Um zu prüfen, ob die Irreversibilität im Bereich der Korngrenze auf eine Entzwilligung des Martensits oder auf die mit der Korngrenze verbundenen Spannungskonzentrationen zurückzuführen ist, sind in Abbildung 4-21 (b) und (c) per DIC ermittelte lokale Dehnungsverteilungen in LD im belasteten und entlasteten Zustand des in (a) rot markierten Bereichs gezeigt.

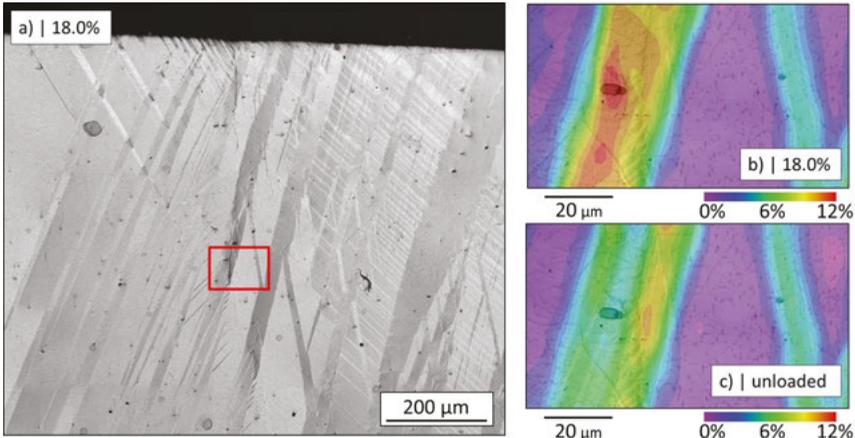


Abbildung 4-21 *CLSM-Detaillaufnahme und Auswertung der lokalen Dehnungsverteilung an der Korngrenze [192]. (a) Detailaufnahme des in Abbildung 4-20 (a) weiß gekennzeichneten Bereichs. DIC-Dehnungsdarstellung in LD für den in (a) rot markierten Bereich im belasteten Zustand bei 18 % Dehnung (b) und im entlasteten Zustand (c).*

Im belasteten Zustand liegt die maximal gemessene Dehnung auf beiden Seiten der Korngrenze zwischen 10 und 12 % und damit im Bereich der theoretischen Umwandlungsdehnung für den verzwilligten Martensit. Im rechten Teil der Abbildung ist zudem eine weitere Martensitplatte zu sehen, deren lokale Dehnung lediglich circa 6 % beträgt. Die niedrige lokale Dehnung dieser Martensitplatte deutet darauf hin, dass sich in der Nähe der Korngrenze auch Martensitplatten bilden, die keine für die Kornorientierung bevorzugte Orientierung aufweisen. Die Auswertung des entlasteten Zustands zeigt, dass keine der beiden Martensitplatten reversibel ist. Auf Grund der Ergebnisse ist anzunehmen, dass trotz der geringen Missorientierung der beteiligten Körner in der Nähe der Korngrenze sowohl lokale Spannungskonzentrationen, die zu ungünstig orientierten Martensitplatten führen, als auch hohe Defektdichten vorliegen, die eine hohe Irreversibilität zur Folge haben.

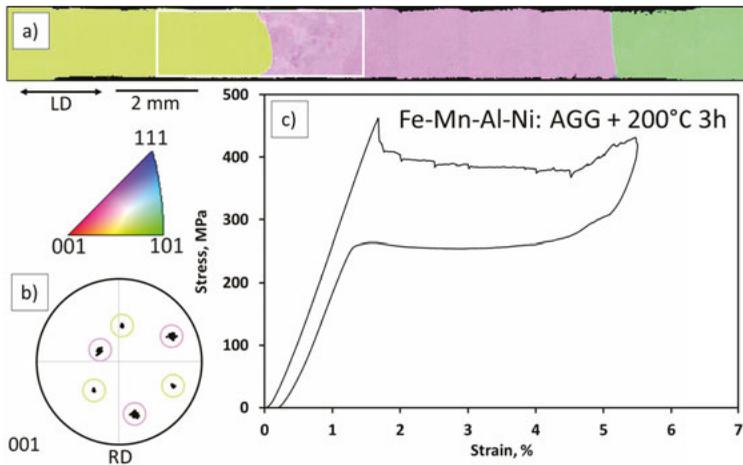


Abbildung 4-22 Funktionale Eigenschaften einer Fe-Mn-Al-Ni-Probe mit hoher Missorientierung zwischen den Körnern [192]. (a) EBSD-Orientierungsdarstellung der Probe in LD mit einem durch einen weißen Rahmen hervorgehobenen Bereich, in dem die in situ Charakterisierung der Korngrenze erfolgte. (b) Zugehörige (001)-Polfigur, die die Orientierung der an der Umwandlung beteiligten Körner zeigt. (c) Spannung-Dehnung-Kurve mit einer maximalen Belastung von 5,5 % Dehnung. Die einzelnen Pole in (b) sind durch farbige Kreise den Körnern in (a) zugeordnet.

In Abbildung 4-22 ist die EBSD-Orientierungsdarstellung (a), die zugehörige (001)-Polfigur der an der Umwandlung beteiligten Körner (b) sowie die Spannung-Dehnung-Kurve mit einer maximalen Belastung von 5,5 % Dehnung (c) einer weiteren Zugprobe dargestellt. Die hier betrachtete, in Abbildung 4-22 (a) weiß markierte Korngrenze hat eine Missorientierung von 60°. Wie in Abbildung 4-23 (a) dargestellt, wandelt zunächst das linke Korn um, ehe bei weiterer Belastung innerhalb des rechten Kornes eine neue Martensitplatte auftritt (schwarzer Pfeil). Auch in dieser Probe treten Martensitplatten auf, die scheinbar über die Korngrenze hinweg verlaufen. Im entlasteten Zustand sind beide Körner durch eine hohe Reversibilität der Umwandlung gekennzeichnet. Dies wird sowohl durch die Spannung-Dehnung-Hysterese in Abbildung 4-22 (c) als auch durch die CLSM-Übersichtsaufnahme in Abbildung 4-23 (b) deutlich.

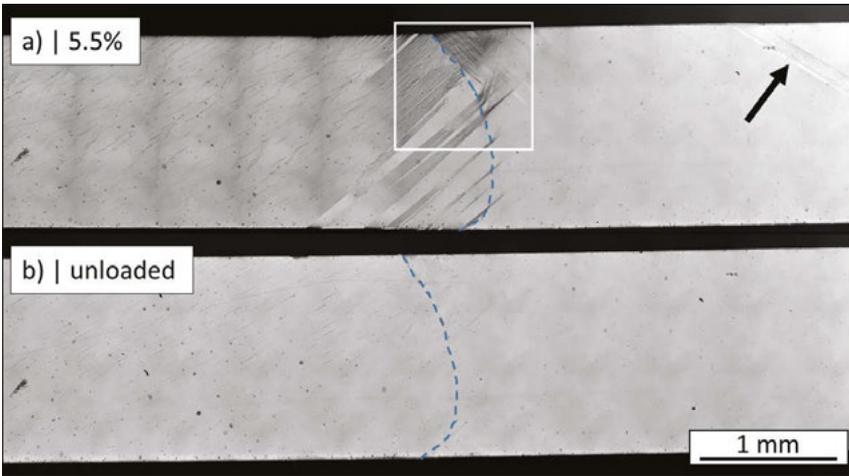


Abbildung 4-23 *CLSM-Übersichtsaufnahmen der in Abbildung 4-22 (a) dargestellten Probe [192]. (a) Probe bei 5.5% Dehnung und (b) nach der anschließenden Entlastung. Das weiße Kästchen in (a) markiert die Stelle der Detailaufnahme in Abbildung 4-24 (a). Korngrenzen sind durch blau gestrichelte Linien gekennzeichnet. Der schwarze Pfeil markiert eine Martensitplatte im zuletzt aktivierten Korn, die eine reversible Umwandlung zeigt.*

Eine Detailaufnahme der Korngrenze im belasteten Zustand ist in Abbildung 4-24 (a) dargestellt. Aus der Aufnahme geht hervor, dass die Spannungskonzentrationen an der Korngrenze im oberen Teil des Ausschnitts durch unterschiedlich orientierte Martensitplatten akkommodiert werden. Dies könnte insbesondere auf den nicht senkrecht zur Belastungsrichtung stehenden Verlauf der Korngrenze im oberen Teil der Probe zurückzuführen sein, der lokal zu ähnlichen Spannungszuständen wie die in Kapitel 2.1.5 erwähnten Triplepunkte führen kann. Im Gegensatz dazu verlaufen die Martensitplatten in der Kornmitte über die Korngrenze hinweg und reichen bis zu 400 μm in das rechte Korn hinein. Sowohl in der Detailaufnahme in (a) als auch in der vergrößerten Ansicht des rot markierten Bereichs in (b) zeigt sich, dass die Übertragung der Martensitplatten in das benachbarte Korn mit starken Störungen und der Bildung zusätzlicher, anders orientierter Martensitplatten verbunden ist. Dies deutet darauf hin, dass sich, auch im Hinblick auf die hohe Missorientierung zwischen den Körnern, ungünstig orientierte Martensitplatten bilden müssen, um die inneren Spannungen abzubauen.

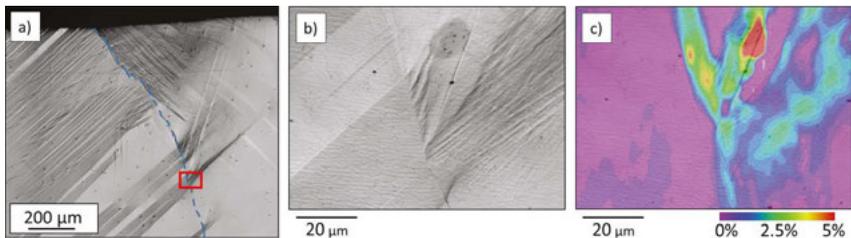


Abbildung 4-24 *CLSM-Detailaufnahme und Auswertung der lokalen Dehnungsverteilung an der Korngrenze [192]. (a) Aufnahme des in Abbildung 4-23 (a) weiß gekennzeichneten Bereichs. (b) CLSM-Detailaufnahme des in (a) rot markierten Bereichs im belasteten Zustand. (c) DIC-Dehnungsdarstellung in LD für denselben rot markierten Bereich im entlasteten Zustand. Die Korngrenze ist in (a) durch eine blaue gestrichelte Linie gekennzeichnet.*

In (c) ist die lokal gemessene Dehnungsverteilung in LD des in (a) rot markierten Bereichs im entlasteten Zustand zu sehen. Es zeigt sich, dass die Umwandlung im linken Korn vollständig reversibel verläuft, während im rechten Korn eine hohe Restdehnung in den zuvor martensitisch umgewandelten Bereichen auftritt. Die Ergebnisse offenbaren, dass die irreversible Umwandlung in diesem Bereich mit den starken Störungen und den damit verbundenen Spannungsüberhöhungen sowie mit der Akkommodation der Spannungen durch ungünstig orientierte Martensitplatten verbunden ist.

Die Beobachtungen aus den zwei untersuchten Proben legen dar, dass unabhängig von der Missorientierung der beteiligten Körner Spannungskonzentrationen an den Korngrenzen auftreten, die zur Bildung ungünstig orientierter Martensitplatten entlang der Korngrenzen beitragen. Insbesondere dort, wo Martensitplatten auf eine Korngrenze treffen und ein Übertrag in das benachbarte Korn stattfindet, werden die Spannungskonzentrationen durch die Entstehung von neuen, jedoch irreversiblen Martensitplatten abgebaut. Stellt sich ein stabiler Zustand an den Korngrenzen ein, findet die weitere Umwandlung bevorzugt innerhalb der neu aktivierten Körner statt.

Einfluss von Kleinwinkelkorngrenzen auf das pseudoelastische Verhalten von bambusartigen Strukturen

Das vorangegangene Kapitel zeigt deutlich, dass Großwinkelkorngrenzen unabhängig von der Missorientierung der beteiligten Körner einen erheblichen Einfluss auf das funktionale Verhalten von bambusartig strukturierten Proben haben. Nach dem AGG können aber auch Subkornstrukturen mit sehr kleinen Missorientierungen innerhalb der Körner bestehen bleiben. Dies ist

insbesondere in den Bereichen der Fall, in denen kein Kornwachstum während des letzten Wärmebehandlungszyklus mehr stattfindet [180]. Um zu prüfen, ob auch solche Subkornstrukturen einen Einfluss auf die funktionalen Eigenschaften haben, wurden in situ Druckversuche an einkristallinen Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Proben durchgeführt. Die dazu genutzten Proben zeichneten sich insbesondere durch die sehr hohen Umwandlungsspannungen σ_{crit} im Vergleich zu Fe-Mn-Al-Ni [178] und durch die relativ großen Missorientierungen der Subkornstrukturen von etwa 3° aus [180], so dass bewusst ein besonders kritischer Zustand betrachtet wurde. Durch die Verwendung von Einkristallen wurde der Einfluss von Großwinkelkorngrenzen ausgeschlossen. Um eine gute Reversibilität auf Grund der Orientierung der Probe zu gewährleisten, wurde die Orientierung so gewählt, dass die Bildung von verzwilligtem Martensit im Druck bevorzugt stattfinden sollte [73].

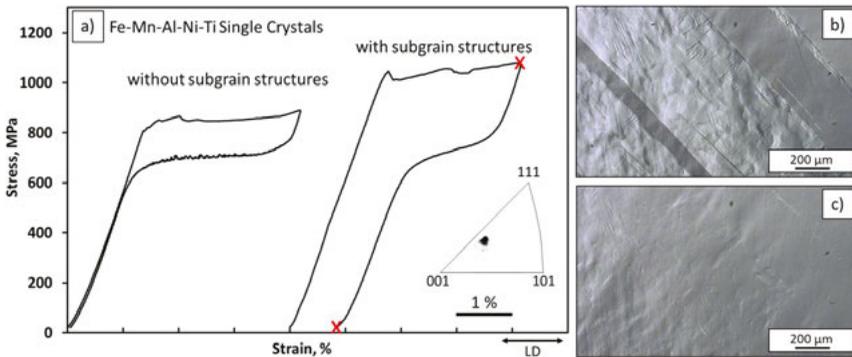


Abbildung 4-25 *In situ Untersuchungen zum Einfluss von Subkornstrukturen auf das pseudoelastische Verhalten von per AGG hergestellten Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Einkristallen [180]. (a) Spannung-Dehnung-Diagramme bis 4% aufgebrachter Dehnung für einkristalline Fe-Mn-Al-Ni-Ti-Druckproben ohne (links) und mit (rechts) hoher Subkorndichte. Lichtmikroskopische Aufnahmen zeigen die Topographieentwicklung im belasteten (b) und entlasteten (c) Zustand der Probe mit hoher Subkorndichte (im Spannung-Dehnung-Diagramm durch rote Kreuze markiert). Die IPF in (a) zeigt die Orientierung der Einkristalle in LD.*

In Abbildung 4-25 (a) sind die Spannung-Dehnung-Diagramme von zwei bis 4 % Dehnung belasteten Druckproben, die demselben mittels AGG hergestelltem Einkristall entnommen wurden, dargestellt. Dabei wurde mittels EBSD-Untersuchungen sichergestellt, dass eine der Proben keine Subkornstrukturen aufwies, während die andere durch eine hohe Dichte an Subkornstrukturen charakterisiert war.

Der Vergleich des pseudoelastischen Verhaltens beider Proben verdeutlicht, dass die Probe ohne Subkornstrukturen eine niedrigere Umwandlungsspannung σ_{crit} , eine geringere Spannungshysterese $\Delta\sigma_{\text{H}}$ sowie eine deutlich bessere Reversibilität der Dehnung aufweist als die Probe mit Subkornstrukturen. Im Gegensatz zu der nahezu vollständig reversiblen Umwandlung der Probe ohne Subkornstrukturen beträgt die irreversible Dehnung ε_{irr} der Probe mit Subkornstrukturen 0,85%. Die große Spannungshysterese der Probe mit Subkornstrukturen ist zudem ein Hinweis auf eine erhöhte Versetzungsaktivität und einen erhöhten Widerstand gegen die Rückumwandlung. Dies könnte unter anderem auch in Co-Ni-Ga-Einkristallen gezeigt werden [138]. In (b) und (c) sind lichtmikroskopische Aufnahmen der Probenoberfläche des Einkristalls mit Subkornstrukturen im belasteten Zustand und nach der Entlastung zu sehen. Im belasteten Zustand können starke Topographieunterschiede innerhalb der Martensitplatten sowie in der Nähe der Martensitplatten beobachtet werden. Zudem sind die Subkornstrukturen innerhalb der Martensitplatten deutlich sichtbar, da diese oftmals mit der Bildung zusätzlicher Martensitplatten verbunden sind. Nach der Entlastung bleibt die Topographie insbesondere im Bereich der martensitischen Umwandlung bestehen. Die hohe Irreversibilität der Probe kann somit basierend auf diesen Ergebnissen auf die Wechselwirkung des Martensits mit den Subkornstrukturen zurückgeführt werden.

4.2.2 Funktionale Ermüdung

Neben dem Einfluss der Kornorientierung, der Großwinkelkorngrenzen und der Subkornstrukturen, die bereits ab dem ersten Belastungszyklus Auswirkungen auf die funktionalen Eigenschaften haben, existieren weitere Faktoren, die teilweise erst bei einer sich wiederholenden Belastung zur wahrnehmbaren Schädigung des funktionalen Verhaltens führen. In Abbildung 4-26 sind die Spannung-Dehnung-Diagramme ausgewählter Zyklen von $\langle 001 \rangle$ -orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Einkristallen unter Druck- (links) und Zugbelastung (rechts) zu sehen. Um den zuvor diskutierten Einfluss der durch das AGG eingebrachten Subkornstrukturen zu vermeiden, wurden die Einkristalle anders als zuvor mittels Bridgman-Stockbarger-Methode [140,141] hergestellt. Die Einkristalle wurden zudem vor der Auslagerung bei 1200°C für 24 h lösungsgelüht, um eine homogene Verteilung der Legierungselemente zu gewährleisten (vgl. Abbildung 3-2 (g)).

Die in jedem Zyklus bis 7 % Dehnung belastete Druckprobe weist zunächst einen hohen Grad an Reversibilität auf, der mit fortschreitender Zyklenzahl jedoch kontinuierlich abnimmt, so dass nach 25 Zyklen eine irreversible Dehnung von 2 % zurückbleibt. Die kritische Umwandlungsspannung σ_{crit} beträgt im ersten Zyklus circa 420 MPa und ist damit in guter Übereinstimmung

mit den Ergebnissen von Tseng et al. [133] für $\langle 001 \rangle$ -orientierte Einkristalle unter Druckbelastung, die ebenfalls bei 200°C für 3 h ausgelagert wurden. Im Gegensatz zu anderen FGL, bei denen die Umwandlungsspannung ab dem ersten Zyklus kontinuierlich absinkt (vgl. Kapitel 2.1.4), bleibt die Umwandlungsspannung in der untersuchten Probe zunächst relativ konstant, ehe sie, wie in Zyklus 25 deutlich wird, absinkt. Bei der Betrachtung der Spannungen bei maximaler Dehnung fällt auf, dass diese sich zwischen dem erstem und 25tem Zyklus um etwa 50 MPa erhöht.

Im Gegensatz zur Druckprobe wurde die Zugprobe nur bis 3,5 % Dehnung belastet, um eine möglichst hohe Reversibilität im ersten Zyklus zu gewährleisten (vgl. Kapitel 4.2.1). Allerdings weist die Zugprobe trotz geringerer Belastung bereits im ersten Zyklus einen hohen Grad an Irreversibilität der Dehnung von etwa 0,5 % sowie eine große Spannungshysterese von ungefähr 430 MPa auf. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den zuvor gezeigten Ergebnissen und Daten in der Literatur [71], die ebenfalls nur eine teilweise Reversibilität der Umwandlung und eine große Spannungshysterese zeigen. Die pseudoelastischen Eigenschaften gehen innerhalb weniger Zyklen vollständig verloren und die kritische Umwandlungsspannung σ_{crit} sinkt stark ab.

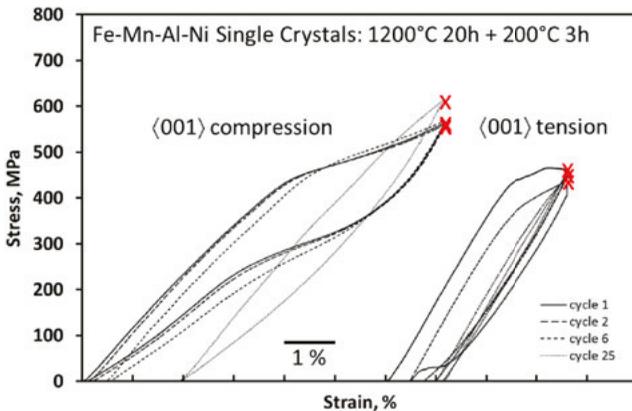


Abbildung 4-26 Funktionale Ermüdungsversuche von $\langle 001 \rangle$ -orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Einkristallen unter Druck und Zug (teilweise aus [179]). Die links gezeigte Druckprobe wurde bis 7 % nomineller Dehnung belastet, während die rechts gezeigte Zugprobe mit 3,5 % Dehnung belastet wurde. Dargestellt sind Spannung-Dehnung-Diagramme des ersten, zweiten, sechsten und 25ten Zyklus.

Zur detaillierten Analyse der funktionalen Ermüdung sind in Abbildung 4-27 *in situ* Aufnahmen der Druckprobe im belasteten Zustand während des ersten, des sechsten und des 25ten Zyklus dargestellt. Anhand des unterschiedlichen Kontrastes von Austenit (hell) und Martensit (dunkel) in der SE-Übersichtsaufnahme des ersten Zyklus (oben links) wird deutlich, dass die Dehnung im gezeigten Bereich zunächst hauptsächlich durch Martensitplatten mit zwei unterschiedlichen Orientierungen akkommodiert wird (P1 und P2). In den weiteren Zyklen bilden sich Martensitplatten in zuvor nicht umgewandelten Bereichen und im 25ten Zyklus hat es schließlich den Anschein, als sei nahezu die gesamte Probe an der martensitischen Umwandlung beteiligt.

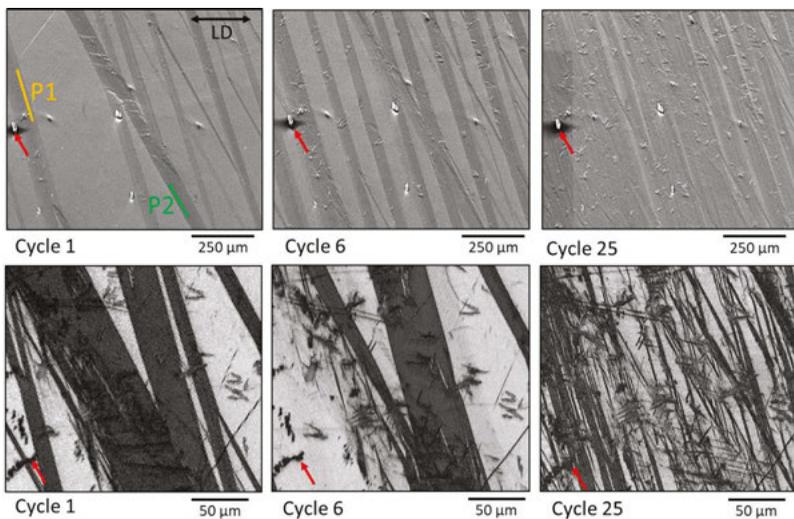


Abbildung 4-27 *In situ* SE- und EBSD IQ-Aufnahmen der in Abbildung 4-26 gezeigten (001) -orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Druckprobe im belasteten Zustand [194]. Die obere Reihe zeigt SE-Übersichtsaufnahmen des ersten, sechsten und 25ten Zyklus. Die EBSD IQ-Aufnahmen in der unteren Reihe zeigen Detailaufnahmen aus den gleichen Zyklen. Die roten Pfeile dienen der Orientierung und zeigen, dass in den REM-Aufnahmen bzw. EBSD IQ-Aufnahmen jeweils der gleiche Bereich betrachtet wurde. Im oberen linken Bild sind die Orientierungen der Martensitplatten grün und gelb markiert sowie die LD angegeben.

Die EBSD IQ-Darstellungen in der unteren Reihe zeigen einen deutlich kleineren Probenabschnitt. Anhand der Aufnahmen wird deutlich, dass die in den ersten Zyklen umgewandelten Bereiche, die auf Grund der starken Verzerrung des Gitters dunkel erscheinen, in den folgenden

Zyklen nur teilweise reaktiviert werden. Stattdessen werden immer feinere Martensitstrukturen in zuvor nicht umgewandelten Bereichen gebildet. Zudem sind bereits im ersten Zyklus deutliche Störungen innerhalb des Martensits zu erkennen, die teilweise zur Stabilisierung des Martensits beitragen und in den folgenden Zyklen zu einer verstärkten Zerklüftung der Martensitstrukturen führen.

Die Ergebnisse verdeutlichen, dass bereits aktivierte Bereiche in nachfolgenden Zyklen teilweise einen hohen Widerstand gegen eine erneute martensitische Umwandlung ausbilden. Es ist dann energetisch günstiger, den Martensit an anderer Stelle als zuvor zu bilden. Die voranschreitende Degradation über die Probe hinweg ist ungewöhnlich, da normalerweise, wie in Kapitel 2.1.4 beschrieben, die Bildung von Versetzungsstrukturen die erneute martensitische Umwandlung erleichtert und letztendlich den Martensit stabilisiert. Dies ist mit einer Absenkung der kritischen Umwandlungsspannung σ_{crit} im Spannung-Dehnung-Diagramm verbunden, welche in Fe-Mn-Al-Ni zum Teil nicht zu beobachten ist (vgl. Anhang Abbildung A-4) [88]. Ein ähnliches Verhalten wie in Fe-Mn-Al-Ni wurde bislang nur in thermisch zyklisiertem Ni-Ti beobachtet [195]. Dort wurde die erschwerte Nukleation derselben Martensitnadeln in nachfolgenden thermischen Zyklen der Bildung von Versetzungsstrukturen in der Nähe des Martensits zugeordnet, welche zu einer Erschwerung der wiederholten Umwandlung führten. Schließlich waren andere Martensitnadeln im Stande, vor den bereits zuvor aktivierten Martensitnadeln umzuwandeln.

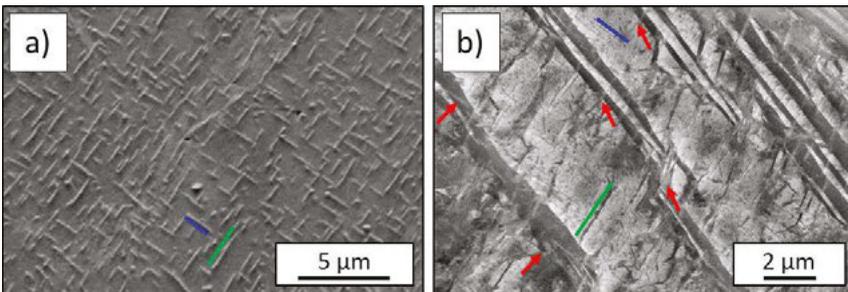


Abbildung 4-28 *BSE-Aufnahmen der $\{001\}$ -orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Druckprobe nach dem Versuch [194]. (a) BSE-Aufnahme der nadel- bzw. plattenförmigen Ausscheidungen im austenitischen Bereich. (b) Interaktion der Ausscheidungen mit gepinnten Martensitstrukturen. Die grünen und blauen Linien verdeutlichen die Orientierungen der Ausscheidungen. Die roten Pfeile markieren repräsentative Punkte, an denen die Ausscheidungen mit dem gepinnten Martensit interagieren.*

In Abbildung 4-28 sind BSE-Aufnahmen der Druckprobe nach der funktionalen Ermüdung dargestellt. Der austenitische Bereich in (a) zeigt deutlich, dass in der Matrix spezifisch ausgerichtete nadel- bzw. plattenförmige Ausscheidungen vorhanden sind, die eine starke Ähnlichkeit zu den in Kapitel 4.1.2 gezeigten Ausscheidungen haben. In der BSE-Aufnahme in (b) sind wiederum nadel- bzw. plattenförmige Teilchen zu sehen, die in Größe und Ausrichtung den in (a) gezeigten Ausscheidungen entsprechen. Dies ist durch die grünen und blauen Linien verdeutlicht, die in beiden Aufnahmen die gleiche Ausrichtung und nominelle Länge aufweisen. Mittels der roten Pfeile sind einige Stellen markiert, an denen die Ausscheidungen mit dem gepinnelten Martensit interagieren. Es ist anzunehmen, dass die Ausscheidung-Martensit-Interaktion, ähnlich wie die in Kapitel 2.1.4 beschriebene Martensit-Martensit-Interaktion, zu einer erhöhten lokalen Degradation beiträgt. Möglicherweise besteht dabei eine Verbindung zu den in den EBSD IQ-Aufnahmen gezeigten Störungen und somit auch zu dem progressiven Degradationsverhalten. Allerdings sind für eine abschliessende Klärung weitere mikrostrukturelle Untersuchungen notwendig.

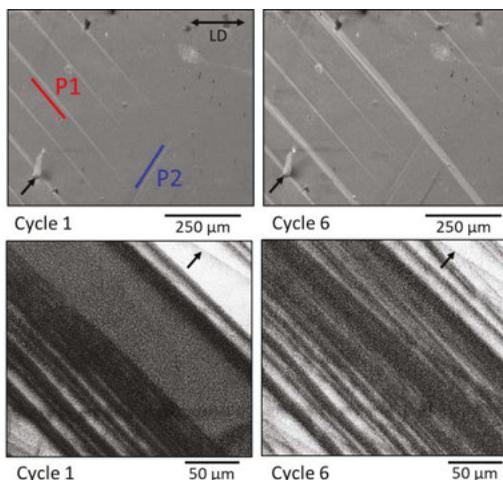


Abbildung 4-29

In situ SE- und EBSD IQ-Aufnahmen der in Abbildung 4-26 gezeigten {001}-orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Zugprobe im belasteten Zustand [179]. Die obere Reihe zeigt SE-Übersichtsaufnahmen des ersten und sechsten Zyklus. Die EBSD IQ-Aufnahmen in der unteren Reihe zeigen Detailaufnahmen aus den gleichen Zyklen. Die schwarzen Pfeile dienen der Orientierung und zeigen, dass in den SE-Aufnahmen bzw. EBSD IQ-Aufnahmen jeweils der gleiche Bereich betrachtet wurde. Im oberen linken Bild sind die Orientierungen der Martensitplatten rot und blau markiert sowie die LD angegeben.

Um zu prüfen, ob das progressive Umwandlungsverhalten unabhängig von der Belastungsrichtung für Fe-Mn-Al-Ni charakteristisch ist, sind in Abbildung 4-29 in situ Aufnahmen des ersten und sechsten Zyklus der in Abbildung 4-26 mechanisch charakterisierten Zugprobe dargestellt. In der SE-Aufnahme des ersten Zyklus ist zu erkennen, dass die Dehnung durch Martensitplatten mit zwei verschiedenen Orientierungen (rot und blau markiert) akkomodiert wird. Wie bereits für die Druckbelastung aufgezeigt, wandeln auch hier zuvor nicht umgewandelte Bereiche der Probe bei der erneuten Belastung um. In den EBSD IQ-Aufnahmen ist außerdem zu erkennen, dass sich die Martensitstrukturen mit erhöhter Zyklenzahl wesentlich feiner und zerklüfteter ausbilden.

Die Untersuchungen zeigen, dass die progressive Degradation für die betrachtete Fe-Mn-Al-Ni-FGL unabhängig von der Belastungsrichtung und, wie in weiteren Studien gezeigt [88], unabhängig von der Orientierung charakteristisch ist (vgl. Anhang Abbildung A-4). Die Ergebnisse legen nahe, dass zuvor umgewandelte Bereiche in darauffolgenden Zyklen nur in eingeschränktem Maße reaktiviert werden können und die global aufgebrachte Dehnung auf lokaler Ebene durch die Aktivierung neuer, zuvor nicht umgewandelter Bereiche akkomodiert werden muss.

Zur genaueren Analyse des voranschreitenden Degradationsverhaltens wurden nach dem funktionalen Ermüdungsversuch gezielt TEM-Proben an verschiedenen Stellen der Zugprobe mittels FIB extrahiert. In Abbildung 4-30 sind in situ SE-Aufnahmen der zuvor untersuchten Zugprobe im be- und entlasteten Zustand dargestellt. Aus den Bildern, die denselben Ausschnitt zeigen, geht die voranschreitende Degradation des durch rote Linien markierten Bereichs hervor. Anhand der Aufnahme im entlasteten Zustand nach 25 Zyklen wird deutlich, dass es einen in vorangegangenen Zyklen bereits degradierten, durch starke Topographie gekennzeichneten Bereich (blau) und einen im letzten Zyklus zum ersten Mal umgewandelten Bereich (grün) gibt, der durch ein anderes Erscheinungsbild gekennzeichnet ist. Die schwarzen Kreise markieren die Stellen, an denen die FIB-Proben entnommen wurden. Eine Probe (1) wurde aus dem bereits zu Beginn funktional ermüdeten Bereich extrahiert und eine weitere Probe (2) aus der Grenzfläche zwischen funktional ermüdetem Bereich und dem Bereich, der erst im letzten Zyklus erstmalig umgewandelt ist.

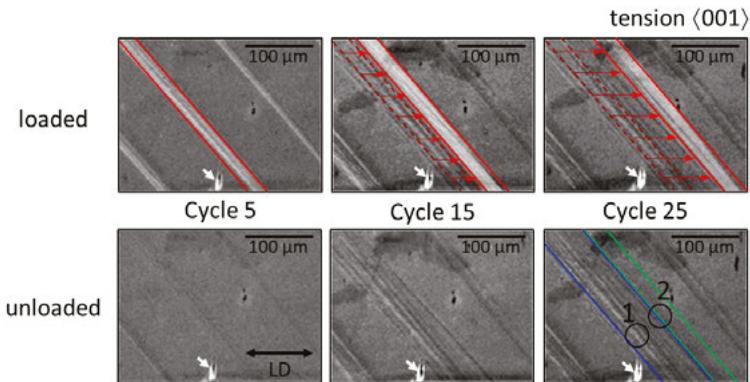


Abbildung 4-30 *In situ SE-Aufnahmen desselben Probenausschnitts mit und ohne Last in verschiedenen Zyklen [179]. Die weißen Pfeile markieren einen charakteristischen Orientierungspunkt. Die obere Reihe zeigt SE-Aufnahmen im belasteten Zustand und die untere Reihe im entlasteten Zustand. Die mit LD markierte Lastrichtung ist horizontal. Die roten Linien im belasteten Zustand heben die durch einen hellen Kontrast gekennzeichneten Martensitplatten hervor. Die rot gestrichelten Linien zeigen den zu Beginn aktivierten Bereich und die roten Pfeile zeigen die voranschreitende Aktivierung neuer Bereiche. Die grünen Linien im entlasteten Zustand nach 25 Zyklen zeigen den im letzten Zyklus zum ersten Mal umgewandelten Bereich, während die blauen Linien den bereits zuvor degradierten Bereich kennzeichnen. FIB-Lamellen wurden aus den schwarz umkreisten Bereichen rechtwinklig zur Habitusebene der Martensitplatte entnommen.*

Die STEM Übersichtsaufnahme in Abbildung 4-31 (a) des zu Beginn degradierten Bereichs (1) zeigt deutlich die Präsenz von zwei Martensitvarianten. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 beschrieben, erscheinen diese Varianten in den REM-Aufnahmen als eine Martensitplatte. Allerdings steht die Bildung von zwei Varianten scheinbar im Widerspruch zu Beobachtungen von Tseng et al. [73], die in einer $\langle 001 \rangle$ -orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Zugprobe nach einer Belastung von 8% nur eine Martensitvariante beobachteten. In einer Studie unter Verwendung einer Bambusprobe konnte an einem $\langle 001 \rangle$ -orientierten Korn jedoch gezeigt werden, dass sich die internen Spannungsfelder durch die zyklische Belastung so weit ändern können, dass es in folgenden Zyklen zu einer Multimartensitvariantenauswahl kommen kann (vgl. Anhang Abbildung A-5) [88]. Zudem ist die aufgebrachte Dehnung von 3,5 % vergleichsweise niedrig. Dies kann, wie zuvor in Kapitel 4.2.1 gezeigt, ebenfalls einen Einfluss auf die Anzahl der unterschiedlich orientierten Martensitplatten und somit auch einen Einfluss auf die Anzahl der Martensitvarianten haben. Mittels HRTEM-Aufnahmen in Kombination mit den dazugehörigen FFTs

(schnelle Fourier-Transformationen, von engl. *fast Fourier transformations*) in (b) und (c) können die Kurdjumov-Sachs-Orientierungsbeziehungen der beiden Varianten bestimmt werden. Sie lauten $(0\bar{1}1)_\alpha \parallel (111)_{\gamma'}$ und $[\bar{1}11]_\alpha \parallel [\bar{1}10]_{\gamma'}$ für Variante 1 (V1) und $(101)_\alpha \parallel (111)_{\gamma'}$ und $[\bar{1}11]_\alpha \parallel [\bar{1}10]_{\gamma'}$ für Variante 2 (V2). Wird die mittels EBSD ermittelte Orientierung der Probe berücksichtigt, ergeben sich die Schmid Faktoren der Varianten jeweils zu 0,44, so dass nur die Varianten mit dem höchsten Schmid Faktor aktiviert wurden (vgl. Anhang Abbildung A-7) [179].

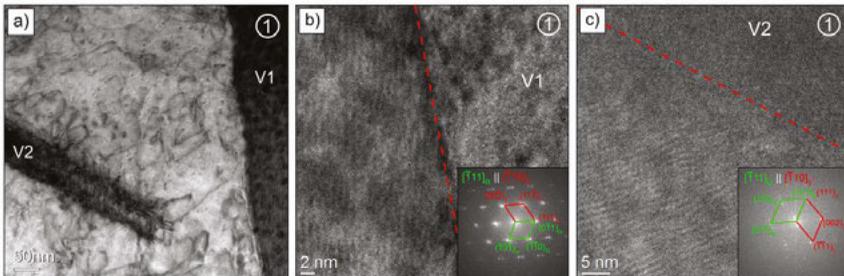


Abbildung 4-31 *TEM Analyse der Martensitvarianten, die nach dem zyklischen Versuch der Zugprobe stabilisiert sind [179]. (a) STEM-Übersichtsaufnahme zeigt exemplarisch die beiden beobachteten Martensitvarianten (V1 und V2). (b) und (c) zeigen HRTEM-Aufnahmen mit dazugehörigen FFTs der beiden Martensitvarianten. Die gestrichelten Linien in (b) und (c) kennzeichnen die jeweilige α/γ' -Grenzfläche. Die Zahl in der oberen rechten Ecke gibt an, aus welchem Bereich die Lamelle entnommen wurde (vgl. Abbildung 4-30). Die Einstrahlrichtung zur Lamelle ist $[\bar{1}11]_\alpha$.*

In Abbildung 4-32 sind weitere Aufnahmen des zu Beginn funktional ermüdeten Bereichs dargestellt. In der BF-TEM-Übersichtsaufnahme in (a) und der Detailaufnahme in (b) sind mehrere Martensitstrukturen zu sehen, an denen Bänder von parallelen Versetzungen anhaften. Ähnliche Versetzungsstrukturen wurden auch in der bereits zuvor mehrfach erwähnten Studie von Tseng et al. [73] gefunden. Die Autoren beobachteten parallele Versetzungen mit einer Länge von 200 nm an der α/γ' -Grenzfläche und haarnadelförmige Versetzungen im Inneren der α -Phase. Die Entstehung der parallelen Versetzungen wurde hauptsächlich durch die unzureichende Dehnungsakkommodation an der α/γ' -Grenzfläche durch eine einzelne Martensitvariante begründet, während die Entstehung der haarnadelförmigen Versetzungen auf die Verschiebung der Grenzfläche während der Entlastung zurückgeführt wurde. Entsprechend der Diskussion in [73] sollen letztere dann zur Stabilisierung der martensitischen Strukturen führen

und somit zur hohen Irreversibilität der (001)-orientierten Körner unter Zugbeanspruchung beitragen.

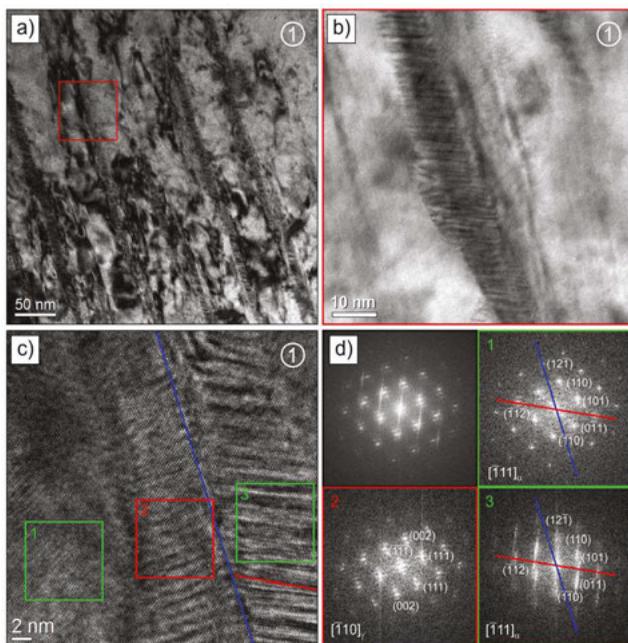


Abbildung 4-32 *TEM Analyse des des in den ersten Belastungszyklen degradierten Bereichs [179]. (a) BF-TEM-Übersichtsaufnahme mit mehreren bandartig angeordneten Martensit-Versetzungs-Strukturen. (b) STEM-Aufnahme des in (a) rot markierten Bereichs. (c) HRTEM-Aufnahme der parallel angeordneten Versetzungen an der α/γ' -Grenzfläche und (d) FFTs des Gesamtbildes (c) und der hervorgehobenen Bereiche in (c). Der Linienvektor der Versetzungen und die α/γ' -Grenzfläche sind durch rote bzw. blaue Linien gekennzeichnet. Die Zahlen in der oberen rechten Ecke geben an, aus welchem Bereich die Lamelle entnommen wurde (vgl. Abbildung 4-30). Die Einstrahlrichtung zur Lamelle ist $[\bar{1}11]_a$.*

Die Entstehung von parallelen Versetzungen an der Austenit-Martensit-Grenzfläche wurde ursprünglich von Kajiwara und Owen in einer Fe-Pt-FGL, die eine Umwandlung zwischen einem austenitischen kfz-Gitter und einem martensitischen trz-Gitter durchläuft, beobachtet [111–113]. Sie entwarfen ein Modell, welches die Entstehung der Versetzungen auf die nicht ausreichende Dehnungsakkommodation zwischen den Phasen zurückführte. Obwohl die Verzerungsenergie zwischen den Phasen durch Zwillingbildung minimiert werden kann, wird sie

auf Grund der Zwillingsgrenzenergie nicht unendlich klein [114,115]. Infolge der nicht ausreichenden Akkommodation durch die Zwillinge tritt Versetzungsgleiten an der Austenit-Martensit-Grenzfläche auf und so entstehen parallele Versetzungen, die durch den gleichen Abstand wie die Zwillinge gekennzeichnet sind [114,115]. Diese Art der Versetzungen wurde später zudem in Fe-Ni-C- [116] und in Fe-Ni-Co-Ti-FGL [114,196] beobachtet, die jeweils eine kfz-trz-Umwandlung durchlaufen.

Trotz des unterschiedlichen Umwandlungspfades in Fe-Mn-Al-Ni und der scheinbar entzwilligten Strukturen ist eine Bildung der parallelen Versetzungen auf Grund von Gitterinkompatibilitäten, die zu einer unzureichenden Dehnungsakkommodation führen, dennoch wahrscheinlich. Die Versetzungen wurden, wie in Abbildung 4-32 (c) dargestellt, nur in Verbindung mit stabilisiertem Martensit beobachtet und die Ergebnisse aus Kapitel 4.2.1 zeigen, dass die martensitischen Strukturen scheinbar erst während der Belastung entzwilligen. Aus den FFTs in (d) lassen sich die unterschiedlichen Kristallstrukturen der einzelnen Bereiche von (c) ableiten: Der erste Bereich kann der krz α -Phase zugeordnet werden, wohingegen der zweite Bereich eine kfz-Struktur aufweist und somit der martensitischen γ' -Phase zugeordnet werden kann. Der dritte Bereich ist wiederum durch die krz Struktur gekennzeichnet, wobei in der FFT deutliche Streifen, so genannte Streaks, sichtbar sind, die auf Verzerrungen in diesem Bereich hindeuten. Die Länge der parallelen Versetzungen ist in etwa 10 nm und die rote Linie in (c) hebt ihren Linienvektor hervor. Basierend auf den FFTs der HRTEM-Aufnahme kann die $[\bar{1}\bar{1}\bar{2}]_{\alpha}$ -Richtung als Linienvektor ermittelt werden. Angenommen, bei den Versetzungen handelt es sich um Stufenversetzungen, sind die Burgers Vektoren \vec{b} orthogonal zum Linienvektor und damit parallel zur Einstrahlrichtung $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\alpha}$ -orientiert. Folglich liegen die Versetzungen jeweils in der $(110)_{\alpha}$ -Gitterebene. Die Länge von 10 nm repräsentiert dann die Gesamtlänge der Versetzungen, die jedoch auf Grund der Orthogonalität zwischen Burgers Vektor \vec{b} und Beugungsvektor \vec{g} nicht sichtbar sein sollten. Die sichtbaren Kontraste in der TEM-Aufnahme (c) resultieren somit aus sich überlappenden Spannungsfeldern der nah beieinanderliegenden Versetzungen. Die Spannungsfelder sind auch für die Streaks in der dazugehörigen FFT verantwortlich [197]. Es ist zu beachten, dass die Dichte der Versetzungen niedriger ist, als es in (c) den Anschein hat. Dies ist auf die Dicke der TEM-Lamelle, welche etwa 90 bis 100 nm beträgt [179], zurückzuführen. Die teilweise übereinander liegenden Versetzungen werden bei der Durchstrahlung der Lamelle auf eine Ebene projiziert, so dass sie als dicht gepacktes Bündel in der HRTEM-Aufnahme in (c) erscheinen. Da der Burgers Vektor in $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]_{\alpha}$ -Richtung entlang

der α/γ' -Grenzfläche verläuft, kann durch die parallelen Versetzungen ein Maximum an Spannung zwischen den Phasen abgebaut werden. Die parallel verlaufenden Martensitstrukturen in (a) scheinen die Länge der Versetzungsstrukturen zu begrenzen. Dies könnte auf die geringere aufgebrachte Dehnung sowie auf das mehrfache Zyklieren der Probe zurückzuführen sein, so dass die Länge der Versetzungen im Vergleich zu Tseng et al. [73] etwa eine Größenordnung kleiner ist.

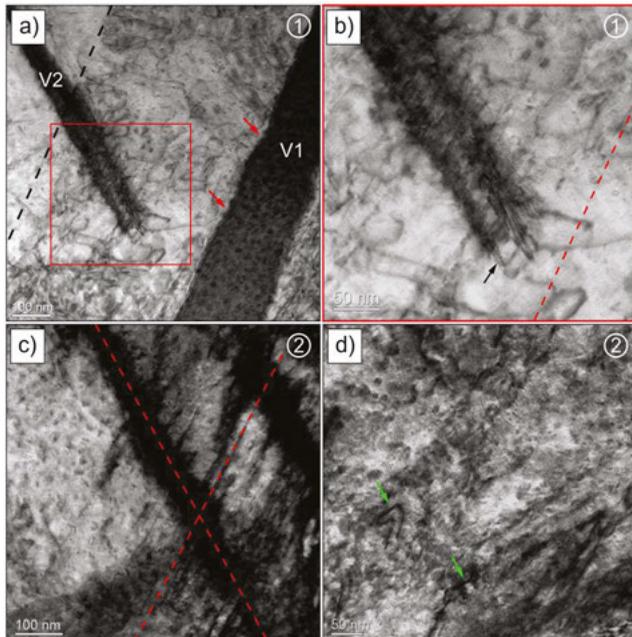


Abbildung 4-33 *TEM-Analyse des in den letzten Belastungszyklen degradierten und des noch reversiblen Bereichs [179]. (a) STEM-Übersichtsaufnahme mit zwei unterschiedlich orientierten Martensitvarianten. (b) STEM-Deetailaufnahme des in (a) rot markierten Bereichs. (c) STEM-Übersichtsaufnahmen des zuletzt degradierten Bereichs. (d) STEM-Aufnahme des noch reversiblen Bereichs. Die Zahlen in der oberen rechten Ecke geben an, aus welchem Bereich die Lamelle entnommen wurde (vgl. Abbildung 4-30). Die Einstrahlrichtung zur Lamelle ist $[\bar{1}11]_a$.*

In Abbildung 4-33 (a) ist zu sehen, dass auch haarnadelförmige Versetzungen in der Nähe der Martensitvariante V1 im zuerst ermüdeten Bereich auftraten. Es ist anzunehmen, dass die schwarz gestrichelte Linie die vorherige α/γ' -Grenzfläche im belasteten Zustand markiert, da

die Entstehung der haarnadelförmigen Versetzungen in anderen Legierungssystemen insbesondere dort beobachtet wurde, wo zuvor die martensitische Umwandlung stattfand [111,114,115]. An der α/γ' -Grenzfläche sind darüber hinaus starke Interaktionen mit den β -Ausscheidungen zu erkennen, die durch die roten Pfeile in (a) repräsentativ hervorgehoben sind. Eine starke Verzerrung der α/γ' -Grenzfläche durch die β -Ausscheidungen in Fe-Mn-Al-Ni konnte auch an anderer Stelle beobachtet werden (vgl. Abbildung A-7) [88,198] und es ist bekannt, dass die Interaktion zwischen Teilchen und Martensit zur Stabilisierung des Martensits und somit zur funktionalen Ermüdung beitragen kann (vgl. Kapitel 2.1.4). Inwieweit die β -Ausscheidungen auch die haarnadelförmigen Versetzungen beeinflussen, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgelöst werden, allerdings ist eine Interaktion, ähnlich wie bei den nach Orowan [199–201] oder nach Frank und Read [202] benannten Mechanismen, wahrscheinlich. Bei der Betrachtung der zweiten Martensitvariante V2 fällt auf, dass die α/γ' -Grenzfläche in dem Bereich, in dem die haarnadelförmigen Versetzungen auftreten, viel zergliederter erscheint, als in dem Bereich jenseits der schwarzen gestrichelten Linie. Unter der Annahme, dass die schwarze gestrichelte Linie die vorherige α/γ' -Grenzfläche markiert, scheint die Interaktion der beiden Varianten für die zerfranzte Grenzfläche verantwortlich zu sein. Die Detailaufnahme (Abbildung 4-33 (b)) des in (a) rot markierten Bereichs zeigt deutlich die ausgeprägten Kontraste an der Grenzfläche, die durch die zuvor kreuzende erste Martensitvariante V1 an der zweiten Martensitvariante V2 anheften. Wird die Orientierung der ersten Variante (rot gestrichelte Linie in Abbildung 4-33 (b)) mit den anhaftenden Strukturen an der zweiten Variante verglichen, kann angenommen werden, dass die Kontraste durch stabilisierten Martensit der ersten Variante und/oder eine hohe Dichte an Versetzungen begründet sind.

Zusammenfassend wurden im zuerst ermüdeten Bereich sowohl parallele Versetzungen an der α/γ' -Grenzfläche als auch haarnadelförmige Versetzungen in der Nähe der α/γ' -Grenzfläche beobachtet, die wahrscheinlich auf Gitterinkompatibilitäten zwischen den beiden Phasen zurückzuführen sind und so zu einer Stabilisierung des Martensits beitragen (vgl. Kapitel 2.1.4). Darüber hinaus konnten die Interaktion der Martensitvarianten sowie die Teilchen-Martensit-Interaktion als weitere Degradationsmechanismen identifiziert werden. Die Beobachtungen decken sich mit den aus anderen FGL bekannten und in Kapitel 2.1.4 vorgestellten Degradationsmechanismen.

Um die Mechanismen des zu Beginn funktional ermüdeten Bereichs mit den Mechanismen des zuletzt ermüdeten bzw. des zuletzt umgewandelten Bereiches zu vergleichen, sind in Abbildung 4-33 STEM-Aufnahmen der zweiten TEM-Lamelle dargestellt, wobei (c) den Bereich, der vor

dem letzten Zyklus degradiert ist, und (d) den zuletzt aktivierten reversiblen Bereich zeigt. In (c) ist eine ausgeprägte Interaktion der Varianten zu sehen, da sich die Spuren beider Varianten, deren Orientierungen durch die roten gestrichelten Linien dargestellt sind, kreuzen. Die deutlichen Kontraste in der Nähe des stabilisierten Martensits deuten auch hier auf eine hohe Versetzungsdichte hin, jedoch konnten keine parallelen und nur wenige haarnadelförmige Versetzungen in diesem Bereich aufgelöst werden. Die Martensitvarianten-Interaktion scheint also der vorwiegende Mechanismus im zuletzt degradierten Bereich zu sein. In (d) ist ein repräsentativer Ausschnitt des zuletzt umgewandelten, reversiblen Bereichs der Lamelle zu sehen. In diesem Bereich konnte kein stabilisierter Martensit, jedoch bereits einige Versetzungen beobachtet werden (grüne Pfeile).

4.2.3 Skalenübergreifende Schädigungsmodelle

Aus den quasistatischen Versuchen und den funktionalen Ermüdungsversuchen wird ersichtlich, dass es unterschiedliche Einflussfaktoren auf die funktionale Schädigung von bambusartig strukturierten und einkristallinen Fe-Mn-Al-Ni-X (X = Ti, Cr) FGL gibt. Es konnte gezeigt werden, dass die Reversibilität der Dehnung von der Kornorientierung, und damit von der Art der Akkommodation der Dehnung durch den Martensit, der Art und Morphologie der Korngrenzen, der Interaktion mit Ausscheidungen und Defekten auf verschiedenen Längenskalen sowie der Belastungshistorie der Probe beeinflusst wird. Wie in Kapitel 2.1.4 und 2.1.5 beschrieben, wird bereits seit langem an Schädigungsmechanismen von Formgedächtnislegierungen geforscht. Dabei werden oft einzelne Aspekte der Schädigung in gesonderter Weise betrachtet und häufig eine Vielzahl von Einflussfaktoren durch das Design der Experimente ausgeschlossen. Eine klassische Separation ist zum Beispiel die Betrachtung von Einkristallen auf der einen Seite und die Betrachtung polykristalliner Proben auf der anderen Seite. Die Erkenntnisse aus den separierten Untersuchungen helfen dabei Rückschlüsse auf das Gesamtverhalten zu ziehen. So gibt es bereits eine Vielzahl von Modellen, die häufig unter Berücksichtigung der freien Gibbs Energie eine mathematische Beschreibung insbesondere des polykristallinen Verhaltens von FGL liefern [82,203–205]. Mit der Minimierung der Korngrenzfläche und der Maximierung der Korngröße in oligokristallinen bambusartig strukturierten Proben sind die funktionalen Eigenschaften des Gesamtsystems allerdings weder dem reinen einkristallinen noch dem klassischen polykristallinen Verhalten zuzuordnen. In einem ersten Ansatz konnte für Fe-Mn-Al-Ni-Drähte durch eine lineare Ausgleichsfunktion zwischen den berechneten Werten des Sachs- [206] und des Taylor-Modells [207] eine gute Vorhersage für die kritische Umwandlungsspannung σ_{crit} in Abhängigkeit der relativen Korngröße eines Drahtes im Verhältnis zum

Drahtdurchmesser erzielt werden [75]. Im Folgenden sollen zum tiefgreifenderen Verständnis zwei Modelle vorgestellt werden, welche das Gesamtverhalten solcher oligokristallinen bambusartig strukturierten Proben unter quasistatischer als auch zyklischer Last beschreiben.

Modell zur Beschreibung des Materialverhaltens unter quasistatischer Last

Ein beliebiger Punkt in einer bambusartig strukturierten Probe bei einer bestimmten von außen aufgetragenen Spannung σ_{nom} ist durch drei für die Bewertung des lokalen Verhaltens wichtige Spannungsgrößen gekennzeichnet. Diese sollen vereinfacht als absolute Größen, d.h. richtungsunabhängig, betrachtet werden. Die erste Größe ist die lokale Umwandlungsspannung $\sigma_{\text{crit(local)}}$, bei der an dem betrachteten Punkt die martensitische Phasenumwandlung stattfindet. Aus der Betrachtung der Pseudoelastizität in Kapitel 2.1.3 geht hervor, dass die lokale Umwandlungsspannung $\sigma_{\text{crit(local)}}$ zwischen der kritischen Umwandlungsspannung σ_{crit} , die den Beginn der martensitischen Umwandlung kennzeichnet und der Spannung σ_{Mf} , bei der das gesamte Volumen umgewandelt ist, liegt. Unter Berücksichtigung der Beobachtungen aus den vorherigen Kapiteln ist es zudem offensichtlich, dass die lokale Umwandlungsspannung $\sigma_{\text{crit(local)}}$ im Korninneren niedriger sein muss als an den Korngrenzen. In Kapitel 4.2.2 konnte zudem gezeigt werden, dass vorzugsweise die Martensitvarianten mit dem höchsten Schmid Faktor bzw. mit dem höchsten RSSF (vgl. Kapitel 2.2.3) aktiviert werden, so dass die kritische Umwandlungsspannung σ_{crit} sowie die Endspannung der Umwandlung σ_{Mf} stark von der Orientierung der einzelnen Körner abhängig sind. Eine Berechnung der zur martensitischen Umwandlung notwendigen Schubspannung in Fe-Mn-Al-Ni wurde beispielsweise von Ojha und Schitoglu [72] durchgeführt, soll aber auf Grund des allein deskriptiven Charakters des Modells nicht weiter ausgeführt werden.

Die zweite zentrale Größe ist die lokale Schädigungsspannung σ_{D} , welche sowohl die funktionale Schädigung als auch die strukturelle Schädigung umfasst. Sie ist durch die unterschiedlich ausgeprägte Aktivierbarkeit der bevorzugten Gleitsysteme stark orientierungsabhängig und kann u.a. mittels Peierls-Nabarro-Modell berechnet werden (vgl. [72]). Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert, wird die Schädigungsspannung zudem aber auch von strukturellen Vorschädigungen bzw. Gitterdefekten, wie z.B. Versetzungen, Ausscheidungen, Poren, Einschlüssen oder auch von Korngrenzen, beeinflusst.

Als letzte Größe muss der lokale innere Spannungszustand σ_{local} berücksichtigt werden. Dieser wird maßgeblich durch die von außen aufgetragene Spannung beeinflusst, die nach dem Modell von Reuss [208] als von der Kornorientierung unabhängige Größe berücksichtigt werden soll.

Neben der von außen aufgebrachtten Spannung spielen insbesondere innere Spannungsfelder, beispielsweise durch kohärente Teilchen oder bereits gebildeten Martensit, eine wesentliche Rolle für den lokalen inneren Spannungszustand.

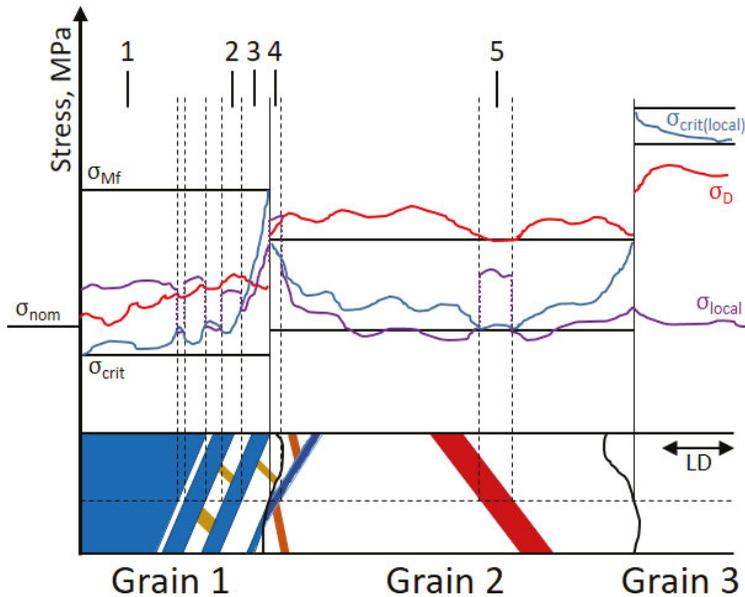


Abbildung 4-34 *Deskriptives Modell der lokalen funktionalen Eigenschaften in einer bambusartig strukturierten Probe [209].* Im unteren Bereich ist eine Probe mit drei Körnern dargestellt, die mit einer nominellen Spannung σ_{nom} beaufschlagt ist und durch unterschiedliche Farben dargestellte Martensitplatten aufweist. Im oberen Bereich sind die lokalen Spannungsverläufe des lokalen inneren Spannungszustandes σ_{local} (violett), der lokalen Umwandlungsspannung $\sigma_{crit(local)}$ (blau) sowie der lokalen Schädigungsspannung σ_D (rot) des durch die waagrecht gestrichelte Linie markierten Bereichs dargestellt. Weitere Details sind im Text erläutert.

Zur besseren Veranschaulichung des Modells ist in Abbildung 4-34 ein Ausschnitt einer bambusartig strukturierten Probe bei einer bestimmten aufgebrachtten Nennspannung σ_{nom} skizziert. Die bei dieser Spannung umgewandelten Martensitplatten sind je nach Orientierung in unterschiedlichen Farben dargestellt. Aus der schematischen Abbildung der Probe wird ersichtlich, dass annähernd das gesamte Korn 1 martensitisch umgewandelt ist und bereits ein Übertrag der

martensitischen Umwandlung auf das benachbarte Korn 2 stattgefunden hat. In diesem wiederum hat sich im Korninneren eine einzelne Martensitplatte gebildet. Der Aufbau der Probe entspricht somit den experimentellen Befunden aus Kapitel 4.2.1. Im oberen Teil der Abbildung sind dann die Verläufe der drei zuvor definierten Spannungsgrößen entlang einer parallel zur LD verlaufenden gestrichelten Linie dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die blau dargestellte lokale kritische Umwandlungsspannung $\sigma_{\text{crit}(\text{local})}$, wie bereits zuvor beschrieben, zwischen der unteren kritischen Umwandlungsspannung σ_{crit} und der oberen kritischen Umwandlungsspannung σ_{Mf} verläuft. Die beiden Grenzen sind durch schwarze waagerechte Balken markiert und wegen der Orientierungsabhängigkeit in jedem Korn unterschiedlich. Die lokale kritische Umwandlungsspannung $\sigma_{\text{crit}(\text{local})}$ steigt in der Nähe der Korngrenzen an und ist im Korninneren minimal. Die rote Linie markiert die lokale Schädigungsspannung σ_{D} . Ihr Verlauf ist zwischen den Körnern, d.h. an den Korngrenzen, durch die Orientierungsabhängigkeit, sowie innerhalb der Körner durch strukturelle Vorschädigungen geprägt. Die violette Linie markiert den lokalen inneren Spannungsverlauf σ_{local} . Dieser wird zum einen durch die von außen aufgebraachte Spannung σ_{nom} beeinflusst, zum anderen aber im Wesentlichen durch innere Spannungsfelder und die martensitische Umwandlung selbst bestimmt. Mittels verschiedener durch die Zahlen am oberen Rand der Abbildung gekennzeichnete Bereiche kann das Verhalten der Probe erläutert werden. In dem durch die erste Linie gekennzeichneten Bereich liegt die lokale innere Spannung σ_{local} sowohl über der lokalen Umwandlungsspannung $\sigma_{\text{crit}(\text{local})}$ als auch über der lokalen Schädigungsspannung σ_{D} , d.h. $\sigma_{\text{crit}(\text{local})} < \sigma_{\text{D}} < \sigma_{\text{local}}$. Es ist ersichtlich, dass die Probe in diesem Bereich martensitisch umgewandelt und geschädigt ist. Die funktionalen Eigenschaften in diesem Bereich sind daher nicht mehr gegeben. In Bereich 2 ist eine vorgelagerte Martensitplatte zu sehen, bei der die lokale innere Spannung σ_{local} zwar größer als die lokale Umwandlungsspannung $\sigma_{\text{crit}(\text{local})}$ ist, aber noch unter der lokalen Schädigungsspannung σ_{D} liegt, d.h. $\sigma_{\text{crit}(\text{local})} < \sigma_{\text{local}} < \sigma_{\text{D}}$. In diesem Bereich ist die Probe also martensitisch umgewandelt, aber noch reversibel. Die dritte Linie zeigt einen Bereich, in dem die lokale kritische Umwandlungsspannung und die lokale innere Spannung σ_{local} auf Grund der Nähe zur Korngrenze stark ansteigen, es aber nur zu einer partiellen Schädigung und zu keiner martensitischen Umwandlung des Gefüges kommt. In dem durch die vierte Linie gekennzeichneten Bereich hat ein Transfer der Martensitvarianten zwischen den Körnern stattgefunden. Ähnlich wie im ersten Bereich gilt hier für einen lokal begrenzten Bereich $\sigma_{\text{crit}(\text{local})} < \sigma_{\text{D}} < \sigma_{\text{local}}$, so dass die in diesem Bereich gebildete Variante nicht reversibel ist. Im letzten, durch die fünfte Linie markierten, Bereich ist wiederum eine reversible Martensitvariante entstanden, d.h. es gilt $\sigma_{\text{crit}(\text{local})} < \sigma_{\text{local}} < \sigma_{\text{D}}$.

Obwohl das Modell eine Vielzahl von vereinfachenden Annahmen trifft, wie z.B. richtungsunabhängige Spannungsgrößen, die Betrachtung eines bestimmten Belastungspunktes oder die an wenigen grundsätzlichen Überlegungen konstruierten Spannungsverläufe, und obwohl das Modell aus Gründen der Darstellbarkeit auf bestimmte Aspekte weitgehend verzichtet, wie z.B. den Einfluss von Subkornstrukturen oder von Ausscheidungen ($\gamma + \beta$), ist es dennoch in der Lage, viele der experimentell beobachteten Ergebnisse gut abzubilden. Um das Modell mit Blick auf die zuvor dargestellten Experimente zu ergänzen, soll im zweiten Modell die Belastungshistorie, d.h. das Verhalten über mehrere Zyklen hinweg, insbesondere auf nanoskaliger Ebene näher betrachtet werden.

Modell zur Beschreibung des Materialverhaltens unter zyklischer Beanspruchung

Die schematische Darstellung in Abbildung 4-35 veranschaulicht die Degradationsmechanismen während der funktionalen Ermüdung, wie sie mittels post mortem TEM-Analysen in Kapitel 4.2.2 identifiziert wurden.

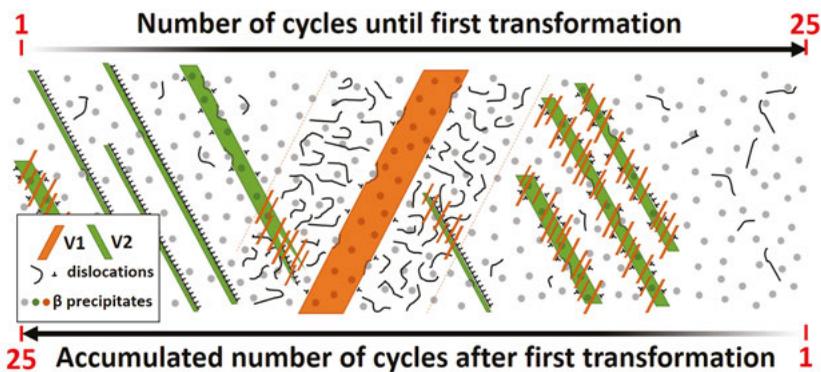


Abbildung 4-35 *Schematische Darstellung der Mikrostrukturentwicklung während der zyklischen Belastung [179]. Für unterschiedliche Bereiche der Probe sowie unterschiedliche Zyklenzahlen sind die lokal vorherrschenden Degradationsmechanismen dargestellt. Weitere Details sind im Text erläutert.*

Die fortschreitende martensitische Umwandlung neuer Bereiche wird von links nach rechts dargestellt, während die Zahl der bereits durchlaufenen martensitischen Umwandlungszyklen der dargestellten Bereiche von rechts nach links steigt. Die in dem zu Beginn degradierten Bereich gefundenen Ursachen bzw. Mechanismen, d.h. die Gitterinkompatibilität, die zu einer unzu-

reichenden Dehnungsakkommodation an der α/γ' -Grenzfläche führt, die Interaktion der Martensitvarianten miteinander und die Interaktion der Martensitvarianten mit den β -Ausscheidungen, führen zu starken Versetzungsaktivitäten an der α/γ' -Grenzfläche und in deren Umgebung. Darüber hinaus ist die α/γ' -Grenzfläche auf Grund der Interaktion mit den β -Ausscheidungen teilweise verzerrt dargestellt. Die Länge der beobachteten parallelen Versetzungen an der α/γ' -Grenzfläche ist im Vergleich zu anderen Studien [73] deutlich kürzer und es wurden zudem mehrere Martensitvarianten beobachtet, die die Dehnung akkomodieren. In den folgenden Zyklen wird die wiederholte Umwandlung des bereits zuvor aktivierten Martensits durch die Versetzungsaktivitäten in so weit beeinflusst, dass eine vollständige Aktivierung des zuvor umgewandelten Martensits unterdrückt wird. Dadurch ist es günstiger, dass neue, zuvor nicht aktivierte, Bereiche der Probe umwandeln. Auf der rechten Seite der schematischen Darstellung in Abbildung 4-35 wird verdeutlicht, dass nach der ersten Aktivierung eines neuen Bereichs kein stabiler Martensit im Gefüge zurückbleibt. Trotzdem sind bereits erste Versetzungen im Gefüge zu beobachten. Nach mehreren Umwandlungszyklen setzen dann erneut die oben genannten Degradationsmechanismen ein und es werden wiederum neue Bereiche aktiviert, so dass eine voranschreitende Degradation einsetzt.

Beide Modelle zielen darauf ab die funktionalen Eigenschaften mit mikrostrukturellen Aspekten zu verknüpfen und somit das grundlegende Verständnis des funktionalen Verhaltens von Fe-Mn-Al-Ni-X (X = Ti, Cr) zu verbessern. Dies findet je nach Modell sowohl auf verschiedenen Längenskalen als auch unter verschiedenen Belastungsbedingungen statt. Mittels der deskriptiven Modelle können viele der zuvor gezeigten Ergebnisse anschaulich abgebildet und beschrieben werden. Die Einordnung zukünftiger Ergebnisse wird helfen, die Modelle stetig zu verbessern.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Um ein tiefgreifendes Verständnis über die Wirkzusammenhänge zwischen der durch thermische Prozesse eingestellten Mikrostruktur und den daraus resultierenden funktionalen Eigenschaften des Fe-Mn-Al-Ni-X-Legierungssystems ($X = \text{Ti}, \text{Cr}$) aufzubauen, wurden in der vorliegenden Arbeit komplementäre Untersuchungen mittels geeigneter Messverfahren durchgeführt und die daraus gewonnenen Erkenntnisse in zwei deskriptiven Modellen zur Beschreibung des funktionalen Verhaltens zusammengeführt.

Im ersten Teil der Arbeit wurde der Fokus auf die thermische Prozessführung für ein zielgerichtetes Mikrostrukturdesign für pseudoelastische Anwendungen gelegt. Nach bisherigem Forschungsstand ist eine so genannte Bambusstruktur, bei der die Korngrößen den Bauteilquerschnitt übersteigen, eine zwingende Voraussetzung für gute pseudoelastische Eigenschaften im Fe-Mn-Al-Ni-System. Eine solche Mikrostruktur kann durch eine besondere Form der sekundären Rekristallisation, das sogenannte abnormale Kornwachstum mittels einer zyklischen Wärmebehandlung zwischen Einphasengebiet und Zweiphasengebiet, erzielt werden [68,77]. In der vorliegenden Arbeit konnte gezeigt werden, dass das Zulegieren von weiteren Elementen einen erheblichen Einfluss auf das abnormale Kornwachstum hat. So konnte in Fe-Mn-Al-Ni-Ti durch eine veränderte Morphologie der γ -Phase, die zu einer Verringerung der Subkorngröße führt, eine wesentlich höhere Triebkraft für abnormales Kornwachstum erzielt werden als in Fe-Mn-Al-Ni. Auf der anderen Seite wurde das abnormale Kornwachstum in Fe-Mn-Al-Ni-Cr stark gehemmt. Dies ist wahrscheinlich auf eine ungünstige Konzentration der Subkornstrukturen im Korninneren zurückzuführen. Auf Grund der erhöhten Triebkraft des Kornwachstums in Fe-Mn-Al-Ni-Ti war es möglich, mittels einer zyklischen Wärmebehandlung einen Einkristall mit einer Länge von 220 mm und einem Durchmesser von 6,3 mm zu erzeugen und somit die Realisierbarkeit geeigneter Mikrostrukturen in industrierelevanten Bauteilgrößen zu demonstrieren. Aus der Vielzahl der Wärmebehandlungsparameter, wie Halte Temperaturen, Haltezeiten, Aufheiz- und Abkühlraten, sowie durch extern überlagerte Größen während des Prozesses, wie beispielsweise Magnetfelder, mechanische Spannungsfelder oder elektrische Spannungsfelder, eröffnen sich eine Vielzahl weiterer Forschungsmöglichkeiten. Zudem könnten weitere Legierungselemente oder eine Veränderung der Legierungsanteile die Triebkraft des abnormalen Kornwachstums beeinflussen oder den Prozess, z.B. durch Senkung der Anisotropie, evtl. sogar unnötig machen. Weitere mit dem abnormalen Kornwachstum verbundene Fragestellungen könnten z.B. lauten, in wie weit das abnormale Kornwachstum auf komplexe Bauteilgeometrien übertragen werden kann, oder ob vorgelagerte Prozessschritte, wie

zum Beispiel Schweißprozesse oder eine vorhergehende Texturierung, einen Einfluss auf das abnormale Kornwachstum haben. In Abbildung 5-1 sind beispielhaft die Querschnitte einer Fe-Mn-Al-Ni-Hohlprobe, die per induktivem Stumpfstoßschweißen gefügt (a) und anschließend zyklisch wärmebehandelt wurde (b), dargestellt. Es ist zu sehen, dass die durch den Schweißprozess eingestellte Mikrostruktur nachträglich durch die zyklische Wärmebehandlung vollständig beseitigt werden konnte. Darüber hinaus konnten sehr gute pseudoelastische Eigenschaften in einer Zugprobe nachgewiesen werden (c), die so aus einer induktiv geschweißten Hohlprobe entnommen wurde, dass die Schweißnaht in der Mitte der Messlänge lag. Anschließend wurde die Probe zyklisch wärmebehandelt und bei 200°C für 3 h ausgelagert. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei mittels Elektronenstrahl geschweißten Fe-Mn-Al-Ni-Proben gemacht [210]. Ob der Verlauf der der Korngrenze entlang der Wärmeeinflusszone in (b) allerdings zufällig oder durch die Wärmeeinflusszone selbst bedingt ist, muss in Zukunft eingehend untersucht werden.

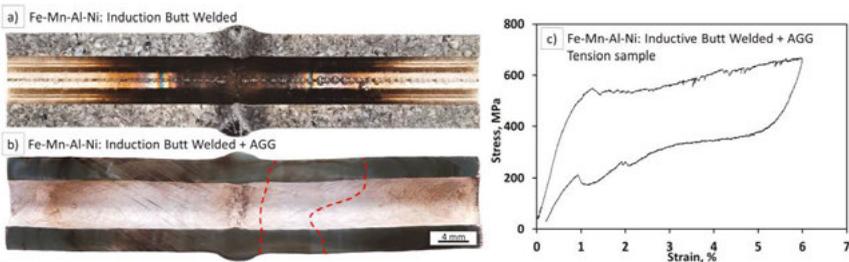


Abbildung 5-1 *Lichtmikroskopische Querschnittsaufnahmen und funktionales Verhalten von per induktivem Stumpfstoßschweißen gefügten Fe-Mn-Al-Ni-Hohlproben [211]. (a) Mikrostruktur nach dem Schweißprozess. (b) Mikrostruktur nach dem Schweißprozess und einer zusätzlichen zyklischen Wärmebehandlung. (c) Spannung-Dehnungs-Diagramm einer bis 6% belasteten Zugprobe, die aus einer geschweißten Hohlprobe drahterodiert und anschließend zyklisch wärmebehandelt wurde. Die roten gestrichelten Linien markieren die Korngrenzen in (b). Details zur zyklischen Wärmebehandlung sind in Abbildung 3-2 (d) dargestellt. Die Auslagerungsdauer der Zugprobe betrug 3 h bei 200°C.*

Neben dem abnormalen Kornwachstum wird insbesondere auch die Abschreckempfindlichkeit der Legierung durch die beiden Elemente Titan und Chrom beeinflusst. Im Rahmen der Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Korngrenzen der α -Körner mit einem Saum γ -Phase bedeckt sein müssen, um eine Rissinzitierung während des Abschreckens zu vermeiden. Das Prozess-

fenster während des Abschreckvorgangs ist dabei nach unten durch einen zu schnellen Abschreckvorgang, bei dem die γ -Phasenbildung vollständig unterdrückt wird, und nach oben durch einen zu langsamen Abschreckvorgang begrenzt. Wird die Probe zu langsam abgeschreckt, bildet sich auch im Korninneren ein hoher Anteil an γ -Phase, der gute pseudoelastische Eigenschaften verhindert [178]. Der Einfluss von Titan und Chrom, beides α -stabilisierende Elemente, verzögert die Bildung der γ -Phase und senkt somit die Abschreckempfindlichkeit der Legierung. Ob und in wie weit die starke Entmischungstendenz der Legierung auch durch eine Variation der Legierungsanteile beeinflusst werden kann, könnte z.B. mittels CALPHAD-Simulationen und begleitenden Experimenten näher untersucht werden.

Der Einfluss von in der Regel durch eine Auslagerung eingebrachten β -Ausscheidungen auf das pseudoelastische Verhalten von Fe-Mn-Al-Ni wurde für den quasistatischen Fall unter Druckbelastung schon einhergehend untersucht [133]. Allerdings zeigen die in dieser Arbeit dargelegten Ergebnisse zum Fe-Mn-Al-Ni-Ti bereits, dass eine Änderung der chemischen Zusammensetzung einen erheblichen Einfluss auf die Bildung und die Eigenschaften der nanometrischen β -Ausscheidungen haben kann. Tiefgreifende Untersuchungen beispielsweise durch Atomsondentomographie könnten hier zu einem verbesserten Verständnis des Einflusses weiterer Legierungselemente oder einer angepassten Chemie auf die Ausscheidungsteilchen beitragen. Den Einfluss einer Änderung der chemischen Zusammensetzung auf die Ausscheidungsteilchen gilt es auch bei einer möglichen Anpassung des Legierungsdesigns in zukünftigen Studien zu berücksichtigen.

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die funktionalen Eigenschaften von bambusartig strukturierten Proben sowie von Einkristallen mittels komplementärer in situ und ex situ Messverfahren unter quasistatischer und unter zyklischer Belastung charakterisiert. Mittels der Verknüpfung von mechanischen Kenndaten, konfokaler Laser-Scanning-Mikroskopie und digitaler Bildkorrelation konnte gezeigt werden, dass die Reversibilität einzelner Martensitplatten stark von der Art der lokal akkommodierten Dehnung abhängig ist. Durch die Verknüpfung der Erkenntnisse mit den von Tseng [168] durchgeführten Berechnungen der theoretischen Umwandlungsdehnungen konnten die lokalen Dehnungen der Bildung von verzwilligtem bzw. entzwilligtem Martensit zugeordnet werden. Die Ergebnisse zeigen auf, dass eine Entzwilligung des Martensits eng mit einer hohen Irreversibilität verknüpft ist. Der Martensit entzwilligt insbesondere in spezifischen Kornorientierungen, d.h. (001) unter Zugbelastung (vgl. [73]) und (122) unter Druckbelastung (vgl. [172]). Die Reversibilität ist somit stark orientierungsabhängig. Um den schädlichen Einfluss ungünstiger Kornorientierungen zu vermeiden, gibt es bereits

Ansätze, Proben vor dem abnormalen Kornwachstum mittels texturbildenden Prozessen, wie z.B. Drahtziehen oder Walzen, zu bearbeiten [75,173,212]. Darüber hinaus gehende Ansätze, wie z.B. die Kornorientierung der abnormal wachsenden Körner durch überlagerte physikalische Größen während des Prozesses, wie bereits zuvor erwähnt, zu beeinflussen, bieten weitere Forschungsmöglichkeiten. Andere Ansätze zur Verminderung der Orientierungsabhängigkeit liegen beispielsweise im Bereich des Legierungsdesigns oder im Bereich der Maßschneidung der Ausscheidungsteilchen. So ist es denkbar, dass durch eine Angleichung der Gitterparameter zwischen austenitischer Hochtemperaturphase und martensitischer Tieftemperaturphase die Anisotropie des Legierungssystems in Bezug auf die funktionalen Eigenschaften gemindert wird oder dass über das Legierungsdesign oder die Auslagerungsprozedur die Martensitvariantenauswahl beeinflusst wird. Für ein gezieltes Legierungsdesign ist jedoch noch ein tiefgreifendes Verständnis über den tatsächlichen Umwandlungspfad im Fe-Mn-Al-Ni-System notwendig.

Mittels in situ Versuchen wurde gezeigt, dass Korngrenzen, unabhängig von ihrer Missorientierung, einen erheblichen Einfluss auf das pseudoelastische Verhalten der Legierungen haben. Ähnlich wie von Ueland und Schuh an Drähten aus kupferbasierten FGL gezeigt wurde [118,119], verläuft die Umwandlung der Körner in Fe-Mn-Al-Ni sequenziell, d.h. nacheinander und vom Korninneren zu den Korngrenzen. Die Spannungskonzentrationen an den Korngrenzen sind allerdings so hoch, dass diese durch eine Vielzahl von unterschiedlich orientierten Martensitplatten abgebaut werden müssen. Einzelne Martensitplatten setzen sich scheinbar im benachbarten Korn fort und aktivieren dort eine Vielzahl von Martensitplatten zur Spannungsakkommodation. Insbesondere die Übertragung der Martensitplatten in benachbarte Körner ist mit einem hohen Maß an Irreversibilität verbunden und wird voraussichtlich in folgenden Zyklen der Ausgangspunkt funktionaler Degradation sein. Dies gilt es in zukünftigen Studien zu untersuchen. Neben dem Einfluss von Großwinkelkorngrenzen wurde in der vorliegenden Arbeit der Einfluss von Subkornstrukturen untersucht. Es zeigte sich, dass bereits Missorientierungen von 3° ausreichen, um die Martensitvariantenauswahl zu beeinflussen und die funktionalen Eigenschaften erheblich zu verschlechtern. In wie weit es eine kritische Grenze gibt, ab der die Missorientierung besonders schädlich ist, und ob die Kornorientierung z.B. in Form der kritischen Umwandlungsspannung einen Einfluss auf den destruktiven Charakter der Subkornstrukturen hat, muss in zukünftigen Studien umfassend betrachtet werden.

Funktionale Ermüdungsversuche an mittels Bridgman-Stockbarger-Methode hergestellten (001)-orientierten Fe-Mn-Al-Ni-Einkristallen unter Druck- und Zugbelastung offenbarten eine

starke Degradation der pseudoelastischen Eigenschaften innerhalb von 25 Zyklen. Dabei konnte mit Hilfe von in situ SE-Aufnahmen und in situ EBSD-Untersuchungen gezeigt werden, dass ursprünglich umgewandelte Bereiche der Probe mit fortschreitender Zyklenzahl nur teilweise erneut umwandeln und die Dehnung zu großen Teilen durch die Umwandlung neuer, bis dahin noch nicht umgewandelter, Bereiche akkommodiert wird. Das Erscheinungsbild der martensitischen Umwandlung auf der Probe wird dadurch in der makroskopischen Betrachtung großflächiger, auf der anderen Seite in der mikroskopischen Betrachtung aber auch wesentlich feiner und zergliederter. Ein ähnlich progressives Degradationsverhalten wurde bislang nur in thermisch zyklerten Ni-Ti-Proben beobachtet [195]. Als wesentliche Schädigungsmechanismen konnten mittels REM und TEM die Interaktion nadel- bzw. plattenförmiger Teilchen mit dem Martensit, die Interaktion der β -Ausscheidungen mit dem Martensit, die Interaktion der Martensitvarianten untereinander sowie die Gitterinkompatibilitäten zwischen Austenit und Martensit identifiziert werden. Es ist anzunehmen, dass das Zusammenspiel der verschiedenen Mechanismen zur voranschreitenden Degradation beiträgt, allerdings könnten weitere in situ Verfahren, wie beispielsweise die akustische Emission, ein tiefgreifenderes Verständnis aufbauen und so in einem weiteren Schritt zur Verbesserung der funktionalen Eigenschaften beitragen. In Ni-Ti wurde beispielsweise gezeigt, dass das Einbringen gerichteter Ausscheidungen durch eine Auslagerung unter Spannung einen sehr positiven Einfluss auf die funktionale Stabilität haben kann [213].

Im letzten Abschnitt der Arbeit wurden die mikrostrukturellen Charakteristika mit den funktionalen Eigenschaften in zwei deskriptiven Modellen zusammengeführt. Im ersten Modell wurden die zuvor untersuchten bambusartig strukturierten Proben durch drei Spannungsgrößen beschrieben: Die lokale innere Spannung σ_{local} , die lokale Umwandlungsspannung $\sigma_{\text{crit(local)}}$ und die lokale Schädigungsspannung σ_{D} . Durch die Formulierung einfacher Randbedingungen konnte dann das lokale Umwandlungsverhalten erklärt werden. Das auf vereinfachte Annahmen aufbauende Modell kann durch die Aufnahme weiterer Randbedingungen beliebig erweitert werden und in einem weiteren Schritt wäre es möglich, die beschriebenen Einflussgrößen in mathematische Größen zu überführen und so Vorhersagen für bambusartig strukturierte Bauteile mit unterschiedlichen Kornkonstellationen zu treffen.

Das zweite Modell bildet die zyklenabhängige Mikrostrukturentwicklung während der Ermüdung auf nanoskaliger Ebene ab. Dabei ist eine Kombination unterschiedlicher Degradationsmechanismen sowohl im zuerst ermüdeten Bereich als auch im zuletzt ermüdeten Bereich zu beobachten. Auffällig ist, dass bei der ersten Aktivierung zunächst eine hohe Reversibilität der

Umwandlung gegeben ist, die jedoch bereits mit einer lokalen Versetzungsbildung einhergeht. Mit steigender Zyklenzahl kommt es zur Kumulation von Versetzungen durch die zuvor genannten Mechanismen und schließlich zur teilweisen Stabilisierung der Martensitstrukturen sowie zur Umwandlung von Martensit in zuvor nicht umgewandelten Bereichen.

Werden die Ergebnisse der Arbeit unter dem Aspekt der perspektivischen Anwendung eisenbasierter Formgedächtnislegierungen in der Industrie betrachtet, konnte herausgestellt werden, dass das Maßschneiden der Mikrostruktur eine für das funktionale Verhalten wichtige Funktion innehat. So konnte gezeigt werden, wie sich die zuvor eingestellte Mikrostruktur sowohl auf das funktionale Verhalten im quasistatischen Versuch als auch auf das funktionale Verhalten im Ermüdungsversuch auswirkt. Eine der größten Herausforderungen für die Zukunft ist die Verbesserung der funktionalen Ermüdungseigenschaften, die sowohl durch das Design der Legierung, im Sinne der Kompatibilität der an der Umwandlung beteiligten Phasen, als auch durch das Einstellen der Ausscheidungsteilchen, beeinflusst werden kann. Um ein umfangreiches Anwendungsspektrum gewährleisten zu können, sollten neben der in dieser Arbeit untersuchten Pseudoelastizität zudem auch der Einwegeffekt bzw. der Zweiwegeffekt erforscht werden. Erste Studien zeigen die potenzielle Realisierbarkeit des Einwegeffekts [214,215], bei der allerdings, anders als im klassischen Sinne, die Ausgangs- und Endphase durch die austenitische α -Phase gekennzeichnet ist, d.h. dass im Ausgangszustand $M_s < T < A_f$ und besser $M_s < T < A_s$ gilt. In abgewandelter Form kann ein solcher Effekt beispielsweise zum Vorspannen von Bauelementen oder zur Reparatur beschädigter Bauwerke genutzt werden [42]. In Abbildung 5-2 ist dazu das Spannung-Dehnung-Diagramm (a) sowie das Spannung-Temperatur-Diagramm (b) einer polykristallinen für 1 h bei 1200°C lösungsgeglühten, in 80°C warmen Wasser abgeschreckten, nicht ausgelagerten Zugprobe zu sehen. Wird zunächst das Spannung-Dehnung-Diagramm (a) betrachtet, ist zu erkennen, dass bei circa 200 MPa die martensitische Phasenumwandlung einsetzt und dass die Probe, nach dem sie bis 4 % Dehnung belastet wurde, eine leichte Reversibilität der Umwandlung aufweist. Wird die Dehnung nun konstant gehalten und die Probe auf 300°C erhitzt und anschließend auf RT abgekühlt, findet eine reversible Umwandlung des stabilisierten Martensits statt und es baut sich eine Spannung von etwa 400 MPa auf, die als Vorspannung genutzt werden kann.

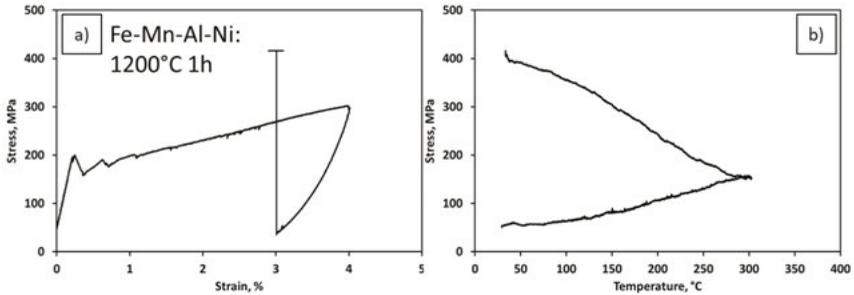


Abbildung 5-2 *Vorspannungsmessung in einer polykristallinen Fe-Mn-Al-Ni-Probe [216]. (a) Spannung-Dehnungs-Diagramm einer bei 1200°C für 1 h lösungsgeglühten und anschließend in 80°C warmen Wasser abgeschreckten Zugprobe, die bis 4 % Dehnung belastet wurde. (b) Spannung-Temperatur-Diagramm, bei der die Probe nach der Vorbelastung bis 300°C erhitzt und anschließend auf RT abgekühlt wurde.*

Allerdings handelt es sich bei der nicht ausgelagerten Probe um einen instabilen Zustand, bei dem eine weitere Lagerung bei RT vor der Aktivierung zu einer Verschiebung der Umwandlungstemperaturen und damit zu einer Veränderung des funktionalen Verhaltens führen würde (vgl. Kapitel 2.2.6). Auf Grund der geringen Steigung der Clausius-Clapeyron Beziehung muss zudem ein relativ großes Temperaturfenster überschritten werden, wenn der Einwegeffekt vollständig genutzt werden soll. Auf Basis des in Kapitel 2.2.1 vorgestellten Legierungsdesigns und der damit verbundenen geringen Änderungen der Standardentropie zwischen den Phasen ist jedoch ein erheblicher Eingriff in die Legierungszusammensetzung notwendig, um die Steigung der Clausius-Clapeyron-Beziehung zu erhöhen. Neben der Anpassung des Legierungsdesigns könnten allerdings auch Auslagerungsbehandlungen im spannungsinduzierten Martensit, ähnlich wie für Co-Ni-Ga gezeigt [217], zu einer Stabilisierung des Martensits und somit zu einer möglichen Realisierbarkeit des klassischen Einwegeffekts führen. Weitere für die Anwendung interessante Fragestellungen ergeben sich beispielsweise aus der Korrosionsbeständigkeit, der strukturellen Ermüdung, der Umformbarkeit oder der Anbindung an Strukturwerkstoffe über fügetechnische Verfahren. Auch die statistische Absicherung der aus Einzelexperimenten abgeleiteten Erkenntnisse ist im Sinne einer robusten Anwendung unerlässlich, so dass ein erhebliches Potential für zukünftige Forschung in diesem Bereich besteht.

6 Literatur

- [1] J. Mohd Jani, M. Leary, A. Subic, M.A. Gibson, A review of shape memory alloy research, applications and opportunities, *Materials & Design* (1980-2015) 56 (2014) 1078–1113.
- [2] S. Langbein, A. Czechowicz, *Konstruktionspraxis Formgedächtnistechnik*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2013.
- [3] D.C. Lagoudas, *Shape memory alloys: Modeling and engineering applications*, Springer, New York, London, 2008.
- [4] A. Ölander, An electrochemical investigation of solid cadmium-gold alloys, *Journal of the American Chemical Society* 54 (1932) 3819–3833.
- [5] G.V. Kurdjumov, L.G. Khandros, First reports of the thermoelastic behaviour of the martensitic phase of Au-Cd alloys, *Doklady Akademii Nauk SSSR* 66 (1949) 211–213.
- [6] L.C. Chang, T.A. Read, Plastic Deformation and Diffusionless Phase Changes in Metals — the Gold-Cadmium Beta Phase, *JOM* 3 (1951) 47–52.
- [7] W.J. Buehler, J.V. Gilfrich, R.C. Wiley, Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys near Composition TiNi, *J. Appl. Phys.* 34 (1963) 1475.
- [8] T.W. Duerig, *Engineering aspects of shape memory alloys*, 1st ed., Butterworth-Heinemann, London u.a., 1990.
- [9] C.M. Wayman, K. Ōtsuka, *Shape memory materials*, 1st ed., Cambridge University Press, Cambridge, New York, 1999.
- [10] G.B. Kauffmann, I. Mayo, The Story of Nitinol: The Serendipitous Discovery of the Memory Metal and Its Applications, *Chem. Educator* 2 (1997) 1–21.
- [11] D.J. Hartl, D.C. Lagoudas, Aerospace applications of shape memory alloys, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part G: Journal of Aerospace Engineering* 221 (2007) 535–552.
- [12] N.B. Morgan, Medical shape memory alloy applications—the market and its products, *Materials Science and Engineering: A* 378 (2004) 16–23.

- [13] T. Yoneyama, S. Miyazaki, Shape memory alloys for biomedical applications, Woodhead Pub; CRC Press, Cambridge, England, Boca Raton, 2009.
- [14] A. Nespoli, S. Besseghini, S. Pittaccio, E. Villa, S. Viscuso, The high potential of shape memory alloys in developing miniature mechanical devices: A review on shape memory alloy mini-actuators, *Sensors and Actuators A: Physical* 158 (2010) 149–160.
- [15] J. Enkovaara, A. Ayuela, A.T. Zayak, P. Entel, L. Nordström, M. Dube, J. Jalkanen, J. Impola, R.M. Nieminen, Magnetically driven shape memory alloys, *Materials Science and Engineering: A* 378 (2004) 52–60.
- [16] I. Suorsa, E. Pagounis, K. Ullakko, Magnetic shape memory actuator performance, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 272-276 (2004) 2029–2030.
- [17] G.S. Firstov, J. van Humbeeck, Y.N. Koval, Comparison of high temperature shape memory behaviour for ZrCu-based, Ti-Ni-Zr and Ti-Ni-Hf alloys, *Scripta Materialia* 50 (2004) 243–248.
- [18] G.S. Firstov, J. van Humbeeck, Y.N. Koval, High Temperature Shape Memory Alloys Problems and Prospects, *Journal of intelligent material systems and structures* 17 (2006) 1041–1047.
- [19] G.S. Firstov, J. van Humbeeck, Y.N. Koval, High-temperature shape memory alloys, *Materials Science and Engineering: A* 378 (2004) 2–10.
- [20] J. Ma, I. Karaman, R.D. Noebe, High temperature shape memory alloys, *International Materials Reviews* 55 (2010) 257–315.
- [21] J. van Humbeeck, High Temperature Shape Memory Alloys, *ISIJ International* 121 (1999) 98.
- [22] P. Krulevitch, A.P. Lee, P.B. Ramsey, J.C. Trevino, J. Hamilton, M.A. Northrup, Thin film shape memory alloy microactuators, *J. Microelectromech. Syst.* 5 (1996) 270–282.
- [23] S. Miyazaki, Y.Q. Fu, W.M. Huang, Thin film shape memory alloys: Fundamentals and device applications, University Press, Cambridge, op. 2009.
- [24] J.A. Walker, K.J. Gabriel, M. Mehregany, Thin-film processing of TiNi shape memory alloy, *Sensors and Actuators A: Physical* 21 (1990) 243–246.

- [25] B. Winzek, S. Schmitz, H. Rumpf, T. Sterzl, R. Hassdorf, S. Thienhaus, J. Feydt, M. Moske, E. Quandt, Recent developments in shape memory thin film technology, *Materials Science and Engineering: A* 378 (2004) 40–46.
- [26] W.L. Benard, H. Kahn, A.H. Heuer, M.A. Huff, Thin-film shape-memory alloy actuated micropumps, *J. Microelectromech. Syst.* 7 (1998) 245–251.
- [27] R. Kainuma, Recent Progress in Shape Memory Alloys, *Mater. Trans.* 59 (2018) 327–331.
- [28] L. Janke, C. Czaderski, M. Motavalli, J. Ruth, Applications of shape memory alloys in civil engineering structures—Overview, limits and new ideas, *Mat. Struct.* 38 (2005) 578–592.
- [29] S. Kajiwara, A.L. Baruj, T. Kikuchi, N. Shinya, Low-cost high-quality Fe-based shape memory alloys suitable for pipe joints, in: D.C. Lagoudas (Ed.), *SPIE*, 2003, p. 250.
- [30] T. Sawaguchi, I. Nikulin, K. Ogawa, K. Sekido, S. Takamori, T. Maruyama, Y. Chiba, A. Kushibe, Y. Inoue, K. Tsuzaki, Designing Fe–Mn–Si alloys with improved low-cycle fatigue lives, *Scripta Materialia* 99 (2015) 49–52.
- [31] P. La Roca, A. Baruj, M. Sade, Shape-Memory Effect and Pseudoelasticity in Fe–Mn-Based Alloys, *Shap. Mem. Superelasticity* 3 (2017) 37–48.
- [32] C.M. Wayman, On memory effects related to martensitic transformations and observations in β -brass and Fe3Pt, *Scripta Metallurgica* 5 (1971) 489–492.
- [33] Y.U.N. Koval, V.V. Kokorin, L.G. Khandros, The Shape-Memory Effect in Iron-Nickel-Cobalt-Titanium Alloys, *Fiz. Met. Metalloved.* 48 (1979) 1309–1311.
- [34] A. Sato, E. Chishima, K. Soma, T. Mori, Shape memory effect in $\gamma\rightleftharpoons\epsilon$ transformation in Fe-30Mn-1Si alloy single crystals, *Acta Metallurgica* 30 (1982) 1177–1183.
- [35] H. Otsuka, Fe-Mn-Si Based Shape Memory Alloys, *MRS Proc.* 246 (1991) 855.
- [36] H. Otsuka, H. Yamada, T. Maruyama, H. Tanahashi, S. Matsuda, M. Murakami, Effects of alloying additions on Fe-Mn-Si shape memory alloys, *ISIJ International* 30 (1990) 674–679.

- [37] H. Otsuka, H. Yamada, H. Tanahashi, T. Maruyama, Shape Memory Effect in Fe-Mn-Si-Cr-Ni Polycrystalline Alloys, *Materials Science Forum* 56-58 (1991) 655–660.
- [38] D.F. Wang, Y.R. Chen, F.Y. Gong, D.Z. Liu, W.X. Liu, The Effect of Thermomechanical Training on the Microstructures of Fe-Mn-Si Shape Memory Alloy, *J. Phys. IV France* 05 (1995) C8-527-C8-530.
- [39] X.X. Wang, L.C. Zhao, The effect of thermal-mechanical training on the formation of stress-induced ϵ martensite in an Fe-Mn-Si-Ni-Co alloy, *Scripta Metallurgica et Materialia* 26 (1992) 1451–1456.
- [40] S. Kajiwara, D. Liu, T. Kikuchi, N. Shinya, Remarkable improvement of shape memory effect in Fe-Mn-Si based shape memory alloys by producing NbC precipitates, *Scripta Materialia* 44 (2001) 2809–2814.
- [41] Y. Watanabe, E. Miyazaki, H. Okada, Enhanced Mechanical Properties of Fe-Mn-Si-Cr Shape Memory Fiber/Plaster Smart Composite, *Mater. Trans.* 43 (2002) 974–983.
- [42] C. Czaderski, M. Shahverdi, R. Brönnimann, C. Leinenbach, M. Motavalli, Feasibility of iron-based shape memory alloy strips for prestressed strengthening of concrete structures, *Construction and Building Materials* 56 (2014) 94–105.
- [43] H. Otsuka, Development of Fe-Mn-Si Shape Memory Alloys for Pipe Joints in Steel Construction, *Materia Japan* 37 (1998) 283–285.
- [44] T. Maruyama, T. Kurita, S. Kozaki, K. Andou, S. Farjami, H. Kubo, Innovation in producing crane rail fishplate using Fe–Mn–Si–Cr based shape memory alloy, *Materials Science and Technology* 24 (2008) 908–912.
- [45] T. Sawaguchi, T. Maruyama, H. Otsuka, A. Kushibe, Y. Inoue, K. Tsuzaki, Design Concept and Applications of Fe-Mn-Si-Based Alloys - from Shape-Memory to Seismic Response Control, *Mater. Trans.* 57 (2016) 283–293.
- [46] T. Sawaguchi, T. Kikuchi, K. Ogawa, F.X. Yin, S. Kajiwara, A. Kushibe, T. Ogawa, Internal Friction of Fe-Mn-Si-Based Shape Memory Alloys Containing Nb and C and Their Application as a Seismic Damping Material, *KEM* 319 (2006) 53–58.

- [47] T. Sawaguchi, P. Sahu, T. Kikuchi, K. Ogawa, S. Kajiwara, A. Kushibe, M. Higashino, T. Ogawa, Vibration mitigation by the reversible fcc/hcp martensitic transformation during cyclic tension–compression loading of an Fe–Mn–Si-based shape memory alloy, *Scripta Materialia* 54 (2006) 1885–1890.
- [48] T. Maki, K. Kobayashi, M. Minato, I. Tamura, Thermoelastic martensite in an ausaged Fe–Ni–Ti–Co alloy, *Scripta Metallurgica* 18 (1984) 1105–1109.
- [49] A. Cladera, B. Weber, C. Leinenbach, C. Czaderski, M. Shahverdi, M. Motavalli, Iron-based shape memory alloys for civil engineering structures: An overview, *Construction and Building Materials* 63 (2014) 281–293.
- [50] Y. Tanaka, Y. Himuro, R. Kainuma, Y. Sutou, T. Omori, K. Ishida, Ferrous polycrystalline shape-memory alloy showing huge superelasticity, *Science (New York, N.Y.)* 327 (2010) 1488–1490.
- [51] J. Ma, B.C. Hornbuckle, I. Karaman, G.B. Thompson, Z.P. Luo, Y.I. Chumlyakov, The effect of nanoprecipitates on the superelastic properties of FeNiCoAlTa shape memory alloy single crystals, *Acta Materialia* 61 (2013) 3445–3455.
- [52] J. Ma, B. Kockar, A. Evirgen, I. Karaman, Z.P. Luo, Y.I. Chumlyakov, Shape memory behavior and tension–compression asymmetry of a FeNiCoAlTa single-crystalline shape memory alloy, *Acta Materialia* 60 (2012) 2186–2195.
- [53] Y.I. Chumlyakov, I.V. Kireeva, O.A. Kutz, A.S. Turabi, H.E. Karaca, I. Karaman, Unusual reversible twinning modes and giant superelastic strains in FeNiCoAlNb single crystals, *Scripta Materialia* 119 (2016) 43–46.
- [54] Y.I. Chumlyakov, I.V. Kireeva, V.V. Poklonov, Z.V. Pobedennaya, I. Karaman, The shape-memory effect and superelasticity in single-crystal ferromagnetic alloy FeNiCoAlTi, *Technical Physics Letters* 40 (2014) 747–750.
- [55] H.E. Karaca, A.S. Turabi, Y.I. Chumlyakov, I. Kireeva, H. Tobe, B. Basaran, Superelasticity of [001]-oriented Fe_{42.6}Ni_{27.9}Co_{17.2}Al_{9.9}Nb_{2.4} ferrous shape memory alloys, *Scripta Materialia* 120 (2016) 54–57.

- [56] Y.I. Chumlyakov, I.V. Kireeva, O.A. Kuts, M.Y. Panchenko, É. Karaka, H.J. Maier, Shape Memory Effect and Superelasticity in [001] Single Crystals of Fe–Ni–Co–Al–Nb(B) Ferromagnetic Alloy, *Russ Phys J* 58 (2015) 889–897.
- [57] O.A. Kuts, M.Y. Panchenko, I.V. Kireeva, Y.I. Chumlyakov, Shape Memory Effect and Superelasticity in [001] Single Crystals of FeNiCoAlNb(B) Alloys, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 93 (2015) 12034.
- [58] Z.V. Pobedennaya, K.A. Reunova, I.V. Kireeva, Y.I. Chumlyakov, Shape memory effect and superelasticity in single crystals of iron-based alloys, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 93 (2015) 12044.
- [59] L.W. Tseng, J. Ma, I. Karaman, S.J. Wang, Y.I. Chumlyakov, Superelastic response of the FeNiCoAlTi single crystals under tension and compression, *Scripta Materialia* 101 (2015) 1–4.
- [60] H. Zhao, H. Fu, J. Xie, Z. Zhang, Effects of solution treatment on microstructure and superelasticity of FeNiCoAlTaB alloy, *Mater. Res. Express* 5 (2018) 16508.
- [61] H. Fu, H. Zhao, Y. Zhang, J. Xie, Enhancement of Superelasticity in Fe–Ni–Co–Based Shape Memory Alloys by Microstructure and Texture Control, *Procedia Engineering* 207 (2017) 1505–1510.
- [62] D. Lee, T. Omori, R. Kainuma, Ductility enhancement and superelasticity in Fe–Ni–Co–Al–Ti–B polycrystalline alloy, *Journal of Alloys and Compounds* 617 (2014) 120–123.
- [63] D. Lee, T. Omori, R. Kainuma, Microstructure and Mechanical Properties in B-Doped Fe-31.9Ni-9.6Co-4.7Ti Alloys, *Shap. Mem. Superelasticity* 2 (2016) 228–234.
- [64] D. Lee, T. Omori, K. Han, Y. Hayakawa, R. Kainuma, Effect of Thermomechanical Processing on Texture and Superelasticity in Fe–Ni–Co–Al–Ti–B Alloy, *Shap. Mem. Superelasticity* 327 (2018) 1488.
- [65] P. Krooß, T. Niendorf, I. Karaman, Y. Chumlyakov, H.J. Maier, Cyclic deformation behavior of aged FeNiCoAlTa single crystals, *Funct. Mater. Lett.* 05 (2012) 1250045.

- [66] P. Krooß, M.J. Holzweissig, T. Niendorf, C. Somsen, M. Schaper, Y.I. Chumlyakov, H.J. Maier, Thermal cycling behavior of an aged FeNiCoAlTa single-crystal shape memory alloy, *Scripta Materialia* 81 (2014) 28–31.
- [67] P. Krooß, C. Somsen, T. Niendorf, M. Schaper, I. Karaman, Y. Chumlyakov, G. Eggeler, H.J. Maier, Cyclic degradation mechanisms in aged FeNiCoAlTa shape memory single crystals, *Acta Materialia* 79 (2014) 126–137.
- [68] T. Omori, K. Ando, M. Okano, X. Xu, Y. Tanaka, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, Superelastic effect in polycrystalline ferrous alloys, *Science (New York, N.Y.)* 333 (2011) 68–71.
- [69] K. Ando, T. Omori, I. Ohnuma, R. Kainuma, K. Ishida, Ferromagnetic to weak-magnetic transition accompanied by bcc to fcc transformation in Fe–Mn–Al alloy, *Applied Physics Letters* 95 (2009) 212504.
- [70] T. Omori, M. Nagasako, M. Okano, K. Endo, R. Kainuma, Microstructure and martensitic transformation in the Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloy with B2-type coherent fine particles, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 231907.
- [71] L.W. Tseng, J. Ma, S.J. Wang, I. Karaman, Y.I. Chumlyakov, Effects of crystallographic orientation on the superelastic response of FeMnAlNi single crystals, *Scripta Materialia* 116 (2016) 147–151.
- [72] A. Ojha, H. Sehitoglu, Transformation stress modeling in new Fe Mn Al Ni shape memory alloy, *International Journal of Plasticity* 86 (2016) 93–111.
- [73] L.W. Tseng, J. Ma, S.J. Wang, I. Karaman, M. Kaya, Z.P. Luo, Y.I. Chumlyakov, Superelastic response of a single crystalline FeMnAlNi shape memory alloy under tension and compression, *Acta Materialia* 89 (2015) 374–383.
- [74] L.W. Tseng, J. Ma, M. Vollmer, P. Krooß, T. Niendorf, I. Karaman, Effect of grain size on the superelastic response of a FeMnAlNi polycrystalline shape memory alloy, *Scripta Materialia* 125 (2016) 68–72.
- [75] T. Omori, M. Okano, R. Kainuma, Effect of grain size on superelasticity in Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloy wire, *APL Materials* 1 (2013) 32103.

- [76] T. Omori, T. Kusama, S. Kawata, I. Ohnuma, Y. Sutou, Y. Araki, K. Ishida, R. Kainuma, Abnormal grain growth induced by cyclic heat treatment, *Science (New York, N.Y.)* 341 (2013) 1500–1502.
- [77] T. Omori, H. Iwaizako, R. Kainuma, Abnormal grain growth induced by cyclic heat treatment in Fe-Mn-Al-Ni superelastic alloy, *Materials & Design* 101 (2016) 263–269.
- [78] T. Kusama, T. Omori, T. Saito, S. Kise, T. Tanaka, Y. Araki, R. Kainuma, Ultra-large single crystals by abnormal grain growth, *Nature communications* 8 (2017) 354.
- [79] S. Pfeiffer, M.F.-X. Wagner, Elastic deformation of twinned microstructures, *Proceedings. Mathematical, physical, and engineering sciences* 473 (2017) 20170330.
- [80] L. Kaufman, M. Cohen, Thermodynamics and kinetics of martensitic transformations, *Progress in Metal Physics* 7 (1958) 165–246.
- [81] P. Wollants, M. de Bonte, J. Roos, Thermodynamic analysis of the stress-induced martensitic-transformation in a single-crystal, *Zeitschrift fur metallkunde* 70 (1979) 113–117.
- [82] C. LExcellent, *Shape-Memory Alloys Handbook*, John Wiley & Sons, 2013.
- [83] G. Gottstein, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [84] S. Suresh, *Fatigue of Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
- [85] E. Macherauch, H.-W. Zoch, *Praktikum in Werkstoffkunde: 91 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik ; mit 23 Tabellen*, 11th ed., Vieweg et Teubner, Wiesbaden, 2011.
- [86] G. Eggeler, E. Hornbogen, A. Yawny, A. Heckmann, M. Wagner, Structural and functional fatigue of NiTi shape memory alloys, *Materials Science and Engineering: A* 378 (2004) 24–33.
- [87] N.B. Morgan, C.M. Friend, A review of shape memory stability in NiTi alloys, *J. Phys. IV France* 11 (2001) Pr8-325-Pr8-332.

- [88] M. Vollmer, P. Krooß, M.J. Kriegel, V. Klemm, C. Somsen, H. Ozcan, I. Karaman, A. Weidner, D. Rafaja, H. Biermann, T. Niendorf, Cyclic degradation in bamboo-like Fe–Mn–Al–Ni shape memory alloys — The role of grain orientation, *Scripta Materialia* 114 (2016) 156–160.
- [89] M. Vollmer, M.J. Kriegel, A. Walnsch, V. Klemm, A. Leineweber, T. Niendorf, On the microstructural and functional stability of Fe-Mn-Al-Ni at ambient and elevated temperatures, *Scripta Materialia* 162 (2019) 442–446.
- [90] S. Miyazaki, T. Imai, Y. Igo, K. Otsuka, Effect of cyclic deformation on the pseudoelasticity characteristics of Ti-Ni alloys, *Metallurgical Transactions A* 17 (1986) 115–120.
- [91] J.-L. Liu, H.-Y. Huang, J.-X. Xie, S. Xu, F. Li, Superelastic fatigue of columnar-grained Cu-Al-Mn shape memory alloy under cyclic tension at high strain, *Scripta Materialia* 136 (2017) 106–110.
- [92] M. Sade, C. Damiani, R. Gastien, F.C. Lovey, J. Malarría, A. Yawny, Fatigue and martensitic transitions in Cu–Zn–Al and Cu–Al–Ni single crystals: mechanical behaviour, defects and diffusive phenomena, *Smart Mater. Struct.* 16 (2007) S126–S136.
- [93] M. Vollmer, P. Krooß, C. Segel, A. Weidner, A. Paulsen, J. Frenzel, M. Schaper, G. Eggeler, H.J. Maier, T. Niendorf, Damage evolution in pseudoelastic polycrystalline Co–Ni–Ga high-temperature shape memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 633 (2015) 288–295.
- [94] P. Krooß, T. Niendorf, P.M. Kadletz, C. Somsen, M.J. Gutmann, Y.I. Chumlyakov, W.W. Schmahl, G. Eggeler, H.J. Maier, Functional Fatigue and Tension–Compression Asymmetry in [001]-Oriented Co₄₉Ni₂₁Ga₃₀ High-Temperature Shape Memory Alloy Single Crystals, *Shap. Mem. Superelasticity* 1 (2015) 6–17.
- [95] T. Simon, A. Kröger, C. Somsen, A. Dlouhy, G. Eggeler, On the multiplication of dislocations during martensitic transformations in NiTi shape memory alloys, *Acta Materialia* 58 (2010) 1850–1860.
- [96] A. Yawny, M. Sade, G. Eggeler, Pseudoelastic cycling of ultra-fine-grained NiTi shape-memory wires, *Zeitschrift für metallkunde* 96 (2005) 608–618.

- [97] K. Gall, N. Yang, H. Sehitoglu, Y.I. Chumlyakov, Fracture of precipitated NiTi shape memory alloys, *International Journal of Fracture* 109 (2001) 189–207.
- [98] P.G. McCormick, Y. Liu, Thermodynamic analysis of the martensitic transformation in NiTi—II. Effect of transformation cycling, *Acta Metallurgica et Materialia* 42 (1994) 2407–2413.
- [99] L. Jordan, M. Masse, J.-Y. Collier, G. Bouquet, Effects of thermal and thermomechanical cycling on the phase transformations in NiTi and Ni-Ti-Co shape-memory alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 211-212 (1994) 204–207.
- [100] D.Y. Li, X.F. Wu, T. Ko, The effect of stress on soft modes for the phase transformation in a Ti-Ni alloy, *Philosophical Magazine A* 63 (1991) 603–616.
- [101] D. Stroz, Z. Bojarski, J. Ilczuk, Z. Lekston, H. Morawiec, Effect of thermal cycling on as-quenched and aged nickel-rich Ni-Ti alloy, *J Mater Sci* 26 (1991) 1741–1748.
- [102] K. Gall, H. Sehitoglu, Y.I. Chumlyakov, I.V. Kireeva, Pseudoelastic cyclic stress-strain response of over-aged single crystal Ti-50.8at%Ni, *Scripta Materialia* 40 (1998) 7–12.
- [103] M. Nishida, C.M. Wayman, T. Honma, Precipitation processes in near-equiatomic TiNi shape memory alloys, *Metallurgical Transactions A* 17 (1986) 1505–1515.
- [104] M. Nishida, C.M. Wayman, Electron microscopy studies of the “Premartensitic” transformations in an aged Ti-51 at%Ni shape memory alloy, *Metallography* 21 (1988) 255–273.
- [105] T. Tadaki, Y. Nakata, K. Shimizu, K. Otsuka, Crystal Structure, Composition and Morphology of a Precipitate in an Aged Ti-51 at%Ni Shape Memory Alloy, *Transactions of the Japan Institute of Metals* 27 (1986) 731–740.
- [106] K. Gall, H. Sehitoglu, Y.I. Chumlyakov, I.V. Kireeva, H.J. Maier, The Influence of Aging on Critical Transformation Stress Levels and Martensite Start Temperatures in NiTi: Part I—Aged Microstructure and Micro-Mechanical Modeling, *Transactions of the Japan Institute of Metals* 121 (1999) 19.

- [107] K. Gall, H. Sehitoglu, Y.I. Chumlyakov, I.V. Kireeva, H.J. Maier, The Influence of Aging on Critical Transformation Stress Levels and Martensite Start Temperatures in NiTi: Part II—Discussion of Experimental Results, *Transactions of the Japan Institute of Metals* 121 (1999) 28.
- [108] K. Gall, H.J. Maier, Cyclic deformation mechanisms in precipitated NiTi shape memory alloys, *Acta Materialia* 50 (2002) 4643–4657.
- [109] Y.I. Chumlyakov, N.S. Surikova, A.D. Korotaev, Orientation dependence of strength and plasticity of titanium nickelide single crystals, *The Physics of Metals and Metallography* 82 (1996) 102–109.
- [110] Y. Geng, D. Lee, X. Xu, M. Nagasako, M. Jin, X. Jin, T. Omori, R. Kainuma, Coherency of ordered γ' precipitates and thermoelastic martensitic transformation in FeNiCoAlTaB alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 628 (2015) 287–292.
- [111] S. Kajiwara, W.S. Owen, Substructure of austenite formed by a partial reverse martensitic transformation in an Fe-Pt alloy, *MT* 4 (1973) 1988–1990.
- [112] S. Kajiwara, W.S. Owen, The reversible martensite transformation in iron-platinum alloys near Fe₃Pt, *MT* 5 (1974) 2047–2061.
- [113] S. Kajiwara, W.S. Owen, The martensite-austenite interface and the thickness of twins in martensite in Fe₃Pt, *Scripta Metallurgica* 11 (1977) 137–142.
- [114] T. Kikuchi, S. Kajiwara, Shape Memory Effect and Related Transformation Behavior in an Unaged Fe-Ni-Co-Ti Alloy, *Materials Transactions, JIM* 34 (1993) 907–918.
- [115] S. Kajiwara, Characteristic features of shape memory effect and related transformation behavior in Fe-based alloys, *Materials Science and Engineering: A* 273-275 (1999) 67–88.
- [116] S. Kajiwara, T. Kikuchi, Reversible movement of the austenite-martensite interface and dislocation structures in reverse-transformed austenite in Fe-Ni-C alloys, *Philosophical Magazine A* 48 (2006) 509–526.
- [117] S.M. Ueland, Y. Chen, C.A. Schuh, Oligocrystalline Shape Memory Alloys, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2094–2099.

- [118] S.M. Ueland, C.A. Schuh, Superelasticity and fatigue in oligocrystalline shape memory alloy microwires, *Acta Materialia* 60 (2012) 282–292.
- [119] S.M. Ueland, C.A. Schuh, Grain boundary and triple junction constraints during martensitic transformation in shape memory alloys, *J. Appl. Phys.* 114 (2013) 53503.
- [120] Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, Grain size dependence of pseudoelasticity in polycrystalline Cu–Al–Mn-based shape memory sheets, *Acta Materialia* 61 (2013) 3842–3850.
- [121] Y. Sutou, T. Omori, N. Koeda, R. Kainuma, K. Ishida, Effects of grain size and texture on damping properties of Cu–Al–Mn-based shape memory alloys, *Materials Science and Engineering: A* 438-440 (2006) 743–746.
- [122] Y. Sutou, T. Omori, J.J. Wang, R. Kainuma, K. Ishida, Effect of grain size and texture on superelasticity of Cu–Al–Mn-based shape memory alloys, *Journal de Physique IV (Proceedings)* 112 (2003) 511–514.
- [123] Y. Sutou, T. Omori, K. Yamauchi, N. Ono, R. Kainuma, K. Ishida, Effect of grain size and texture on pseudoelasticity in Cu–Al–Mn-based shape memory wire, *Acta Materialia* 53 (2005) 4121–4133.
- [124] C. Lauhoff, M. Vollmer, P. Krooß, I. Kireeva, Y.I. Chumlyakov, T. Niendorf, Pathways Towards Grain Boundary Engineering for Improved Structural Performance in Polycrystalline Co–Ni–Ga Shape Memory Alloys, *Shap. Mem. Superelasticity* 378 (2018) 2.
- [125] J.-X. Xie, J.-L. Liu, H.-Y. Huang, Structure design of high-performance Cu-based shape memory alloys, *Rare Met.* 34 (2015) 607–624.
- [126] J.-L. Liu, H.-Y. Huang, J.-X. Xie, The roles of grain orientation and grain boundary characteristics in the enhanced superelasticity of Cu_{71.8}Al_{17.8}Mn_{10.4} shape memory alloys, *Materials & Design* (1980-2015) 64 (2014) 427–433.
- [127] J.-L. Liu, Z.H. Chen, H.-Y. Huang, J.-X. Xie, Microstructure and superelasticity control by rolling and heat treatment in columnar-grained Cu–Al–Mn shape memory alloy, *Materials Science and Engineering: A* 696 (2017) 315–322.

- [128] Y. Sutou, T. Omori, J.J. Wang, R. Kainuma, K. Ishida, Characteristics of Cu–Al–Mn-based shape memory alloys and their applications, *Materials Science and Engineering: A* 378 (2004) 278–282.
- [129] Y. Sutou, T. Omori, R. Kainuma, K. Ishida, N. Ono, Enhancement of superelasticity in Cu–Al–Mn–Ni shape-memory alloys by texture control, *Metall and Mat Trans A* 33 (2002) 2817–2824.
- [130] T. Omori, S. Abe, Y. Tanaka, D.Y. Lee, K. Ishida, R. Kainuma, Thermoelastic martensitic transformation and superelasticity in Fe–Ni–Co–Al–Nb–B polycrystalline alloy, *Scripta Materialia* 69 (2013) 812–815.
- [131] C. Zhang, C. Zhu, S. Shin, K. Vecchio, Enhancement of <001> recrystallization texture in non-equiatomic Fe–Ni–Co–Al-based high entropy alloys by combination of annealing and Cr addition, *Journal of Alloys and Compounds* 768 (2018) 277–286.
- [132] Y. Tanaka, R. Kainuma, T. Omori, K. Ishida, Alloy Design for Fe–Ni–Co–Al-based Superelastic Alloys, *Materials Today: Proceedings* 2 (2015) S485–S492.
- [133] L.W. Tseng, J. Ma, B.C. Hornbuckle, I. Karaman, G.B. Thompson, Z.P. Luo, Y.I. Chumlyakov, The effect of precipitates on the superelastic response of [100] oriented FeMnAlNi single crystals under compression, *Acta Materialia* 97 (2015) 234–244.
- [134] I.V. Kireeva, C. Picornell, J. Pons, I.V. Kretinina, Y.I. Chumlyakov, E. Cesari, Effect of oriented γ' precipitates on shape memory effect and superelasticity in Co–Ni–Ga single crystals, *Acta Materialia* 68 (2014) 127–139.
- [135] J. Dadda, D. Canadinc, H.J. Maier, I. Karaman, H.E. Karaca, Y.I. Chumlyakov, Stress–strain–temperature behaviour of [001] single crystals of Co₄₉Ni₂₁Ga₃₀ ferromagnetic shape memory alloy under compression, *Philosophical Magazine* 87 (2007) 2313–2322.
- [136] J. Dadda, H.J. Maier, I. Karaman, Y.I. Chumlyakov, Cyclic deformation and austenite stabilization in Co₃₅Ni₃₅Al₃₀ single crystalline high-temperature shape memory alloys, *Acta Materialia* 57 (2009) 6123–6134.

- [137] J. Dadda, H.J. Maier, D. Niklasch, I. Karaman, H.E. Karaca, Y.I. Chumlyakov, Pseudoelasticity and Cyclic Stability in Co₄₉Ni₂₁Ga₃₀ Shape-Memory Alloy Single Crystals at Ambient Temperature, *Metallurgical and Materials Transactions A* 39 (2008) 2026–2039.
- [138] J. Dadda, H.J. Maier, I. Karaman, Y. Chumlyakov, High-temperature in-situ microscopy during stress-induced phase transformations in Co₄₉Ni₂₁Ga₃₀ shape memory alloy single crystals, *IJMR* 101 (2010) 1–11.
- [139] J. Dadda, H.J. Maier, I. Karaman, H.E. Karaca, Y.I. Chumlyakov, Pseudoelasticity at elevated temperatures in [001] oriented Co₄₉Ni₂₁Ga₃₀ single crystals under compression, *Scripta Materialia* 55 (2006) 663–666.
- [140] P.W. Bridgman, Certain Physical Properties of Single Crystals of Tungsten, Antimony, Bismuth, Tellurium, Cadmium, Zinc, and Tin, *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* 60 (1925) 305.
- [141] D.C. Stockbarger, The Production of Large Single Crystals of Lithium Fluoride, *Review of Scientific Instruments* 7 (1936) 133–136.
- [142] J. Czochralski, Ein neues Verfahren zur Messung der Kristallisationsgeschwindigkeit der Metalle, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 92U (1918).
- [143] J.G. Byrne, *Recovery, recrystallization, and grain growth*, 1965, 179 P. MACMILLAN CO., NEW YORK (1965).
- [144] C.G. Dunn, Secondary recrystallization textures and their origin in cold-rolled single crystals of silicon iron, *Acta Metallurgica* 1 (1953) 163–175.
- [145] F.J. Humphreys, M. Hatherly, *Recrystallization and related annealing phenomena*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, Boston, 2004.
- [146] J. Dennis, P.S. Bate, J.F. Humphreys, Abnormal Grain Growth in Metals, *Materials Science Forum* 558-559 (2007) 717–722.
- [147] C.L. Briant, F. Zaverl, W.T. Carter, The effect of deformation on abnormal grain growth in tungsten ingots, *Acta Metallurgica et Materialia* 42 (1994) 2811–2821.

- [148] V. Randle, Strain-Induced Secondary Recrystallization, *Materials Science Forum* 113-115 (1993) 189–194.
- [149] J.B. Koo, D.Y. Yoon, M.F. Henry, Island grains of low misorientation angles formed during abnormal grain growth in Cu, *Metall and Mat Trans A* 31 (2000) 1489–1491.
- [150] D.L. Worthington, N.A. Pedrazas, P.J. Noell, E.M. Taleff, Dynamic Abnormal Grain Growth in Molybdenum, *Metall and Mat Trans A* 44 (2013) 5025–5038.
- [151] S.-J.L. Kang (Ed.), *Sintering: Densification, grain growth, and microstructure*, Elsevier, Amsterdam [u.a.], 2005.
- [152] J. Ciulik, E.M. Taleff, Dynamic abnormal grain growth: A new method to produce single crystals, *Scripta Materialia* 61 (2009) 895–898.
- [153] S. Sugimoto, H. Satoh, M. Okada, M. Homma, Evolution Process of $\langle 100 \rangle$ Texture in Fe–Cr–Co–Mo Permanent Magnets, *Materials Transactions, JIM* 32 (1991) 557–561.
- [154] S. Sugimoto, H. Satoh, M. Okada, M. Homma, The development of $\langle 100 \rangle$ texture in Fe–Cr–Co–Mo permanent magnet alloys, *IEEE transactions on magnetics* 27 (1991) 3412–3419.
- [155] S. Sugimoto, M. Okada, M. Homma, The enhancement of the magnetic properties of Fe–Cr–Co–Mo polycrystalline permanent magnet alloys by cold rolling and annealing, *Journal of Applied Physics* 63 (1988) 3707.
- [156] T. Omori, T. Kusama, S. Kise, T. Tanaka, Y. Araki, R. Kainuma, Abnormal Grain Growth Induced by Cyclic Heat Treatment and Fabrication of Cu-Based Shape Memory Alloy Single Crystal, *Materia Japan* 58 (2019) 137–143.
- [157] F.J. Humphreys, A unified theory of recovery, recrystallization and grain growth, based on the stability and growth of cellular microstructures?, *Acta Materialia* 45 (1997) 4231–4240.
- [158] M. Hillert, On the theory of normal and abnormal grain growth, *Acta Metallurgica* 13 (1965) 227–238.
- [159] G. Abbruzzese, K. Lücke, A theory of texture controlled grain growth—I. Derivation and general discussion of the model, *Acta Metallurgica* 34 (1986) 905–914.

- [160] A. Walnsch, M.J. Kriegel, O. Fabrichnaya, A. Leineweber, Thermodynamic assessment and experimental investigation of the systems Al–Fe–Mn and Al–Fe–Mn–Ni, *Calphad* 66 (2019) 101621.
- [161] T. Omori, R. Kainuma, Martensitic Transformation and Superelasticity in Fe–Mn–Al-Based Shape Memory Alloys, *Shap. Mem. Superelasticity* 29 (2017) 353.
- [162] R.J. Weiss, K.J. Tauer, Components of the thermodynamic functions of iron, *Physical Review* 102 (1956) 1490.
- [163] K. Verbeken, L. Barbé, D. Raabe, Evaluation of the Crystallographic Orientation Relationships between FCC and BCC Phases in TRIP Steels, *ISIJ International* 49 (2009) 1601–1609.
- [164] J.M. Vallejos, C.E. Sobrero, M. Ávalos, J.W. Signorelli, J.A. Malarria, Crystallographic orientation relationships in the $\alpha \rightarrow \gamma'$ martensitic transformation in an Fe–Mn–Al–Ni system, *J Appl Crystallogr* 51 (2018) 990–997.
- [165] C.W. Sinclair, R.G. Hoagland, A molecular dynamics study of the fcc \rightarrow bcc transformation at fault intersections, *Acta Materialia* 56 (2008) 4160–4171.
- [166] H. Sehitoglu, I. Karaman, R. Anderson, X. Zhang, K. Gall, H.J. Maier, Y. Chumlyakov, Compressive response of NiTi single crystals, *Acta Materialia* 48 (2000) 3311–3326.
- [167] H. Sehitoglu, I. Karaman, X.Y. Zhang, Y. Chumlyakov, H.J. Maier, Deformation of FeNiCoTi shape memory single crystals, *Scripta Materialia* 44 (2001) 779–784.
- [168] L.W. Tseng, Microstructure and Superelastic Response of Iron-Based Shape Memory Alloys. Doctoral dissertation, 2015.
- [169] J.M. Ball, R. d. James, Fine phase mixtures as minimizers of energy, *Arch. Rational Mech. Anal.* 100 (1987) 13–52.
- [170] T. Saburi, S. Nenno, The shape memory effect and related phenomena, *Solid to solid phase transformations* (1981) 1455–1479.
- [171] L.W. Tseng, J. Ma, Y.I. Chumlyakov, I. Karaman, Orientation dependence of superelasticity in FeMnAlNi single crystals under compression, *Scripta Materialia* 166 (2019) 48–52.

- [172] V.V. Poklonov, Y.I. Chumlyakov, I.V. Kireeva, V.A. Kirillov, Superelastic response in $\langle 122 \rangle$ -oriented single crystals of FeMnAlNi shape memory alloy in tension and compression, *Materials Letters* 233 (2018) 195–198.
- [173] H. Ozcan, J. Ma, S.J. Wang, I. Karaman, Y. Chumlyakov, J. Brown, R.D. Noebe, Effects of cyclic heat treatment and aging on superelasticity in oligocrystalline Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloy wires, *Scripta Materialia* 134 (2017) 66–70.
- [174] S.M. Hao, T. Takayama, K. Ishida, T. Nishizawa, Miscibility gap in Fe-Ni-Al and Fe-Ni-Al-Co systems, *Metallurgical Transactions A* 15 (1984) 1819–1828.
- [175] P. La Roca, A. Baruj, C.E. Sobrero, J.A. Malarria, M. Sade, Nanoprecipitation effects on phase stability of Fe-Mn-Al-Ni alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.280>.
- [176] H. Ozcan, J. Ma, I. Karaman, Y.I. Chumlyakov, R. Santamarta, J. Brown, R.D. Noebe, Microstructural design considerations in Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloy wires, *Scripta Materialia* 142 (2018) 153–157.
- [177] M. Vollmer, C. Segel, P. Krooß, J. Günther, L.W. Tseng, I. Karaman, A. Weidner, H. Biermann, T. Niendorf, On the effect of gamma phase formation on the pseudoelastic performance of polycrystalline Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloys, *Scripta Materialia* 108 (2015) 23–26.
- [178] M. Vollmer, P. Krooß, I. Karaman, T. Niendorf, On the effect of titanium on quenching sensitivity and pseudoelastic response in Fe-Mn-Al-Ni-base shape memory alloy, *Scripta Materialia* 126 (2017) 20–23.
- [179] M. Vollmer, M.J. Kriegel, P. Krooß, S. Martin, V. Klemm, A. Weidner, Y. Chumlyakov, H. Biermann, D. Rafaja, T. Niendorf, Cyclic Degradation Behavior of $\langle 001 \rangle$ -Oriented Fe-Mn-Al-Ni Single Crystals in Tension, *Shap. Mem. Superelasticity* 3 (2017) 335–346.
- [180] M. Vollmer, T. Arold, M.J. Kriegel, V. Klemm, S. Degener, J. Freudenberger, T. Niendorf, Promoting abnormal grain growth in Fe-based shape memory alloys through compositional adjustments, *Nature communications* 10 (2019) 1.
- [181] R.L. Fullman, Measurement of particle sizes in opaque bodies, *JOM* 5 (1953) 447–452.

- [182] S.M. Ueland, C.A. Schuh, Surface roughness-controlled superelastic hysteresis in shape memory microwires, *Scripta Materialia* 82 (2014) 1–4.
- [183] F. Hild, S. Roux, Digital Image Correlation: from Displacement Measurement to Identification of Elastic Properties - a Review, *Strain* 42 (2006) 69–80.
- [184] B. Pan, K. Qian, H. Xie, A. Asundi, Two-dimensional digital image correlation for in-plane displacement and strain measurement: a review, *Meas. Sci. Technol.* 20 (2009) 62001.
- [185] L. Spieß, H. Behnken, C. Genzel, R. Schwarzer, G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung*, Vieweg+Teubner, 2009.
- [186] S. Lee, C.-Y. Lee, Y.-K. Lee, Schaeffler diagram for high Mn steels, *Journal of Alloys and Compounds* 628 (2015) 46–49.
- [187] K.-H. Hwang, C.-M. Wan, J.G. Byrne, The massive and martensitic transformations in a carbon-free Fe-Mn-Al alloy, *Scripta Metallurgica et Materialia* 24 (1990) 979–984.
- [188] W.-C. Cheng, H.-Y. Lin, C.-F. Liu, Observing the massive transformation in an Fe–Mn–Al alloy, *Materials Science and Engineering: A* 335 (2002) 82–88.
- [189] K. Ishida, R. Kainuma, N. Ueno, T. Nishizawa, Ductility enhancement in NiAl (B2)-base alloys by microstructural control, *MTA* 22 (1991) 441–446.
- [190] R. Kainuma, K. Ishida, T. Nishizawa, Thermoelastic martensite and shape memory effect in B2 Base Ni-Al-Fe alloy with enhanced ductility, *Metallurgical Transactions A* 23 (1992) 1147–1153.
- [191] M. Vollmer, T. Niendorf et al., in preparation.
- [192] M. Vollmer, T. Niendorf et al., in preparation.
- [193] S.M. Ueland, Grain constraint and size effects in shape memory alloy microwires, 2013.
- [194] M. Vollmer, T. Niendorf et al., in preparation.

- [195] J. Zhang, C. Somsen, T. Simon, X. Ding, S. Hou, S. Ren, X. Ren, G. Eggeler, K. Otsuka, J. Sun, Leaf-like dislocation substructures and the decrease of martensitic start temperatures: A new explanation for functional fatigue during thermally induced martensitic transformations in coarse-grained Ni-rich Ti–Ni shape memory alloys, *Acta Materialia* 60 (2012) 1999–2006.
- [196] T. Maki, S. Furutani, I. Tamura, Shape memory effect related to thin plate martensite with large thermal hysteresis in ausaged Fe-Ni-Co-Ti alloy, *ISIJ International* 29 (1989) 438–445.
- [197] K.S. Djaka, A. Villani, V. Taupin, L. Capolungo, S. Berbenni, Field Dislocation Mechanics for heterogeneous elastic materials, *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering* 315 (2017) 921–942.
- [198] P. La Roca, J. Medina, C.E. Sobrero, M. Avalos, J.A. Malarria, A. Baruj, M. Sade, N. Schryvers, J. van Humbeeck, Effects of B2 nanoprecipitates on the phase stability and pseudoelastic behavior of Fe-Mn-Al-Ni shape memory alloys, *MATEC Web of Conferences* 33 (2015) 4005.
- [199] E. Orowan, Zur Kristallplastizitt. I, *Z. Physik* 89 (1934) 605–613.
- [200] E. Orowan, Zur Kristallplastizitt. II, *Z. Physik* 89 (1934) 614–633.
- [201] E. Orowan, Zur Kristallplastizitt. III, *Z. Physik* 89 (1934) 634–659.
- [202] F.C. Frank, W.T. Read, Multiplication Processes for Slow Moving Dislocations, *Physical Review* 79 (1950) 722–723.
- [203] D.C. Lagoudas, P.B. Entchev, P. Popov, E. Patoor, L.C. Brinson, X. Gao, Shape memory alloys, Part II: Modeling of polycrystals, *Mechanics of Materials* 38 (2006) 430–462.
- [204] C. Cisse, W. Zaki, T. Ben Zineb, A review of constitutive models and modeling techniques for shape memory alloys, *International Journal of Plasticity* 76 (2016) 244–284.

- [205] P. Šittner, P. Sedlák, H. Seiner, P. Sedmák, J. Pilch, R. Delville, L. Heller, L. Kadeřávek, On the coupling between martensitic transformation and plasticity in NiTi: Experiments and continuum based modelling, *Progress in Materials Science* 98 (2018) 249–298.
- [206] G. Sachs, Zur Ableitung einer Fließbedingung, in: O. Bauer, M. Hansen, F. v. Göler, G. Sachs, E. Schmid, G. Wassermann, K. Sipp, H. Sieglerschmidt, R. Karnop, W. Kuntze, K. Laute, R. Eischütz, B. Rabinowitsch, K. Weissenberg, W. Boas, M. Masima (Eds.), *Mitteilungen der deutschen Materialprüfungsanstalten*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1929, pp. 94–97.
- [207] G.I. Taylor, Plastic strain in metals, *J. Inst. Metals* 62 (1938) 307–324.
- [208] A. Reuss, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle, *Z. angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49–58.
- [209] M. Vollmer, T. Niendorf et al., in preparation.
- [210] P. Krooß, J. Günther, L. Halbauer, M. Vollmer, A. Buchwalder, R. Zenker, H. Biermann, T. Niendorf, Electron beam welding of Fe–Mn–Al–Ni shape memory alloy, *Funct. Mater. Lett.* 10 (2017) 1750043.
- [211] M. Vollmer, D. Baunack, D. Janoschka, T. Niendorf, Induction Butt Welding Followed by Abnormal Grain Growth: A Promising Route for Joining of Fe–Mn–Al–Ni Tubes, *Shap. Mem. Superelasticity* 5 (2020) 489.
- [212] S. Xu, T. Kusama, X. Xu, H. Huang, T. Omori, J. Xie, R. Kainuma, Large [001] single crystals via abnormal grain growth from columnar polycrystal, *Materialia* 6 (2019) 100336.
- [213] S.C. Weighardt, H.J. Maier, Y.I. Chumlyakov, Dependence of functional degradation on crystallographic orientation in NiTi shape memory alloys aged under stress, *Journal of Alloys and Compounds* 577 (2013) S219–S221.
- [214] W. Abuzaid, H. Sehitoglu, Shape memory effect in FeMnNiAl iron-based shape memory alloy, *Scripta Materialia* 169 (2019) 57–60.

- [215] H. Peng, P. Huang, T. Zhou, S. Wang, Y. Wen, Reverse Shape Memory Effect Related to $\alpha \rightarrow \gamma$ Transformation in a Fe-Mn-Al-Ni Shape Memory Alloy, *Metall and Mat Trans A* 48 (2017) 2132–2139.
- [216] M. Vollmer, T. Niendorf et al., in preparation.
- [217] T. Niendorf, P. Krooß, C. Somsen, G. Eggeler, Y.I. Chumlyakov, H.J. Maier, Martensite aging – Avenue to new high temperature shape memory alloys, *Acta Materialia* 89 (2015) 298–304.
- [218] H. Horikawa, S. Ichinose, K. Morii, S. Miyazaki, K. Otsuka, Orientation dependence of $\beta_1 \rightarrow \beta_1'$ stress-induced martensitic transformation in a Cu-Al-Ni alloy, *Metallurgical Transactions A* 19 (1988) 915–923.

Anhang

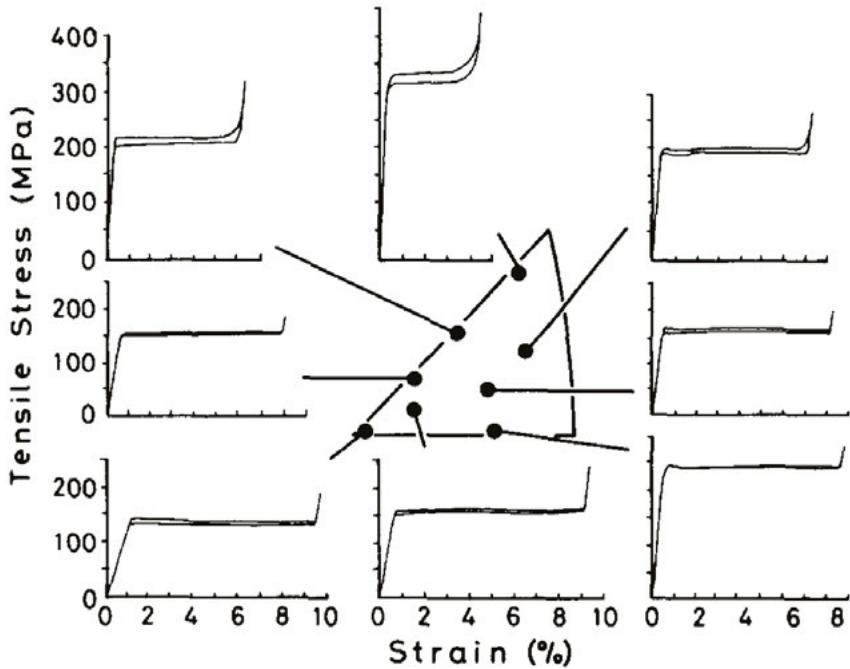


Abbildung A-1 Orientierungsabhängigkeit des pseudoelastischen Verhaltens einer Cu-Al-Ni FGL mit 14,1 ma.-% Kupfer und 3,9 ma.-% Nickel [218]. Verwendet wurden mittels modifizierter Bridgman-Stockbarger-Methode hergestellte Einkristalle aus denen Zugproben mit einer Messlänge von 20 mm und einem Querschnitt von 3 mm x 2 mm entnommen wurden.

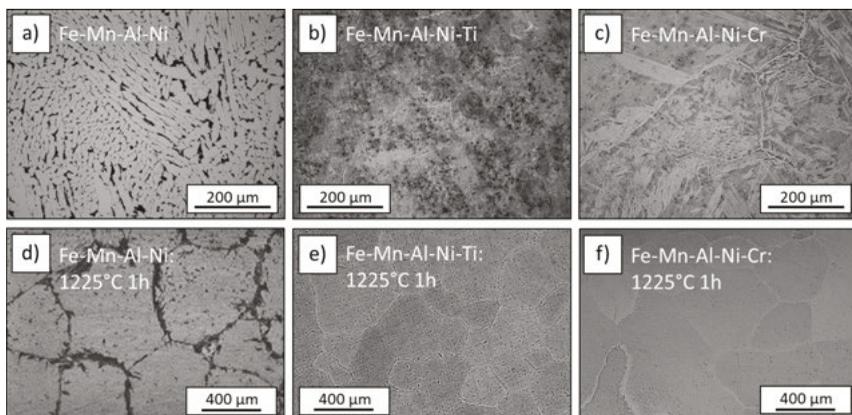


Abbildung A-2 *Vergleich der Mikrostruktur von Fe-Mn-Al-Ni-X (X = Ti, Cr) im Anlieferungszustand und nach einer Lösungsglühbehandlung für 1 h bei 1225°C. Die obere Reihe zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen des Ausgangszustands von (a) Fe-Mn-Al-Ni, (b) Fe-Mn-Al-Ni-Ti und (c) Fe-Mn-Al-Ni-Cr. In der unteren Reihe sind lichtmikroskopische Aufnahmen nach einer Lösungsglühbehandlung für 1 h bei 1225°C von (d) Fe-Mn-Al-Ni, (e) Fe-Mn-Al-Ni-Ti und (f) Fe-Mn-Al-Ni-Cr zu sehen. Die Fe-Mn-Al-Ni-Probe wurde in 80°C warmen Wasser abgeschreckt, während die Fe-Mn-Al-Ni-Ti- und die Fe-Mn-Al-Ni-Cr-Probe an der Luft abgekühlt wurden.*

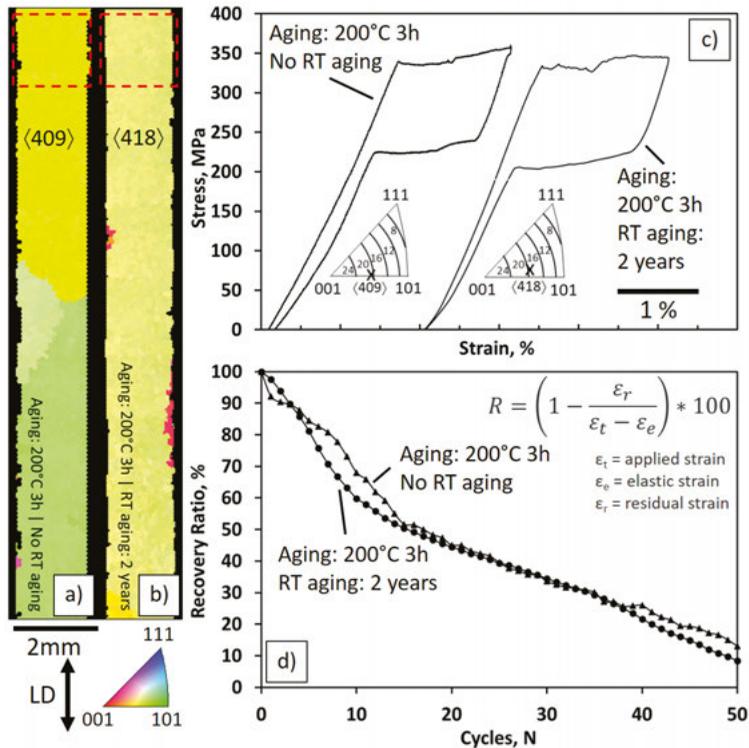


Abbildung A-3

Vergleich der pseudoelastischen Eigenschaften von zwei oligokristallinen Zugproben, die bei 200°C für 3h ausgelagert wurden und anschließend direkt bzw. nach einer zweijährigen Lagerung bei RT getestet wurden [89]. (a) und (b) zeigen EBSD Orientierungsdarstellungen bezogen auf die LD. Die rot gestrichelten Rechtecke markieren die Bereiche in denen die martensitische Umwandlung auftrat. In (c) sind die Spannung-Dehnung-Diagramme der nicht bei RT ausgelagerten Probe (links) und der für 2 Jahre bei RT ausgelagerten Probe (rechts) für eine maximal aufgebraachte Nenndehnung von 3,2 % dargestellt. Die dazugehörigen inversen Polfiguren zeigen die Orientierung der umgewandelten Körner mit den dazugehörigen theoretischen Umwandlungsdehnungen für entzwilligten Martensit. In (d) ist die Reversibilität über die Zyklenzahl bei einer wiederkehrenden Belastung von 3,2 % aufgetragen. Die Berechnung der Reversibilität erfolgte nach der in (d) dargestellten Formel.

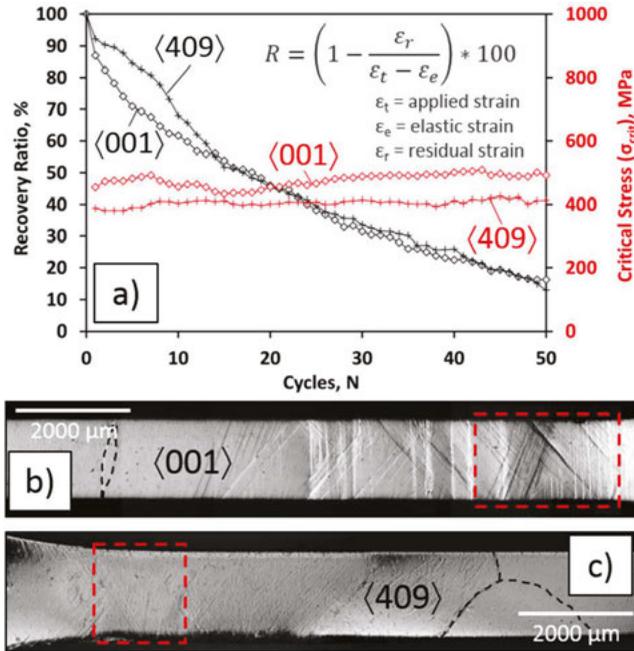


Abbildung A-4 (a) Pseudoelastische Reversibilität und kritische Umwandlungsspannung als Funktion der Zyklenzahl für zwei jeweils bis 3,2 % Dehnung belastete Zugproben, bei der die Dehnung maßgeblich durch ein $\langle 001 \rangle$ -orientiertes Korn bzw. durch ein $\langle 409 \rangle$ -orientiertes Korn akkommodiert wurde [88]. Die Berechnung der Reversibilität erfolgte nach der in (a) dargestellten Formel. (b) und (c) zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen der Proben nach dem fünfzigsten Zyklus. Die rot gestrichelten Rechtecke markieren die Bereiche in denen die martensitische Umwandlung während des ersten Zykluses stattfand.

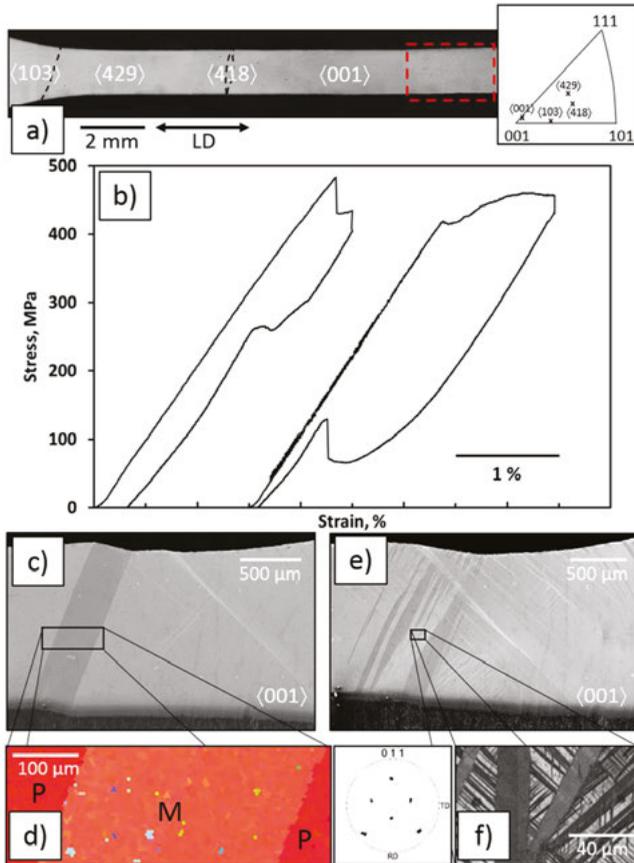


Abbildung A-5 *In situ* Charakterisierung des pseudoelastischen Verhaltens der in (a) dargestellten Probe während der ersten zwei Zyklen [88]. Orientierungen mit Bezug zur LD sind für die jeweils mit schwarz gestrichelten Linien markierten Körner angegeben und in der IPF eingezeichnet. (b) Spannung-Dehnung-Kurven des ersten Zyklus (links – 2,5 % Dehnung) und des zweiten Zyklus (rechts – 3,2 % Dehnung). (c) SE-Aufnahme des in (a) markierten Bereichs im belasteten Zustand (1. Zyklus) und (d) EBSD Orientierungsdarstellung mit Bezug zur LD des in (c) markierten Bereichs sowie dazugehörige (011) Polfigur. (e) SE-Aufnahme des in (a) markierten Bereichs im belasteten Zustand (2. Zyklus) und (f) EBSD IQ-Aufnahme des in (e) markierten Bereichs.

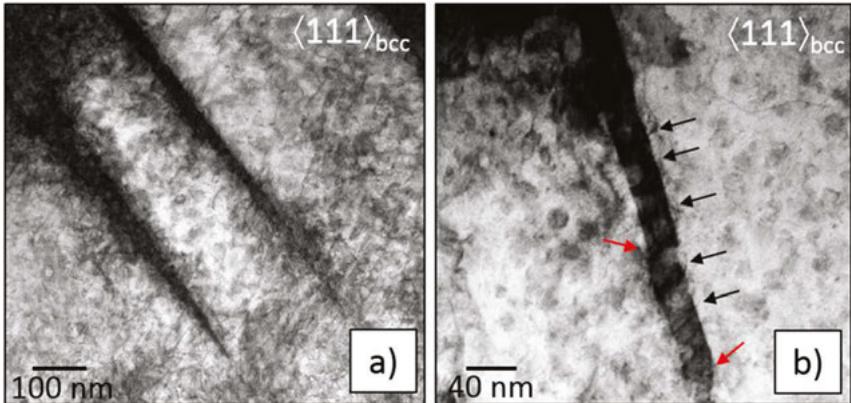


Abbildung A-7 *Post mortem STEM Aufnahmen einer zyklisch ermüdeten Zugprobe in der ein (409) -orientiertes Korn aktiviert wurde (vgl. Abbildung A-4) [88]. (a) zeigt eine hohe Versetzungsdichte in der Nähe des stabilisierten Martensits. In (b) ist eine stark verzerrte Martensitvariante zu sehen. Die roten Pfeile markieren Stellen an denen eine Verzerrung auftritt. Die schwarzen Pfeile zeigen Versetzungen an der α/α' -Phasengrenze.*

| Material | Heat Treatment Procedure | AGG migration rate (exp.) (m s ⁻¹) | AGC migration rate (calc.) (m s ⁻¹) | ΔG_c (J mol ⁻¹) | ΔG_b (J mol ⁻¹) | C_s | C_e | γ (J m ⁻²) | γ_b (J m ⁻²) | θ (°) | θ_b (°) | V (m ³ mol ⁻¹) | r_a (m) | r_b (m) | r_c (m) | D^{δ} (m ² s ⁻¹) | δ (m) | R (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | T (K) | |
|----------------|------------------------------|---|--|--|--|-------|-------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------|-------------------|--|------------------------------|-------------------------|------------------------|---|-------------------------------|---|------------|---------|
| Cu-3Al-Mn* | 500°C–800°C $r_a = r_b$ | 1,60 x 10 ⁻⁶ | 3,73 x 10 ⁻⁶ | 0,031 | 0,031 | 0 | 1,5 | 1 | 0,082 | 0,595 | -0,46 | 15 | 7,6 x 10 ⁻⁶ | 30 x 10 ⁻⁶ | 400 x 10 ⁻⁶ | 400 x 10 ⁻⁶ | 5,36 x 10 ⁻¹⁰ | 5 x 10 ⁻¹⁰ | 8,314 | 1073,15 |
| | 500°C–800°C $r_a \gg r_b$ | | 5,77 x 10 ⁻⁶ | 0,048 | 0,031 | 0,017 | 1,5 | 1,5 | 0,082 | 0,595 | -0,46 | 15 | 7,6 x 10 ⁻⁶ | 30 x 10 ⁻⁶ | 400 x 10 ⁻⁶ | ∞ | 5,36 x 10 ⁻¹⁰ | 5 x 10 ⁻¹⁰ | 8,314 | 1073,15 |
| Fe-Mn-Al-Ni** | 900°C–1200°C $r_a = r_b$ | 2,50 x 10 ⁻⁶ | 1,70 x 10 ⁻⁶ | 0,029 | 0,029 | 0 | 1,5 | 1 | 0,153 | 0,617*** | 1 | 15 | 7,366x 10 ⁻⁶ **** | 57,5 x 10 ⁻⁶ | 254 x 10 ⁻⁶ | 254 x 10 ⁻⁶ | 5,33 x 10 ⁻¹⁰ | 7,5 x 10 ⁻¹⁰ | 8,314 | 1473,15 |
| | 900°C–1200°C $r_a \gg r_b$ | | 3,26 x 10 ⁻⁶ | 0,056 | 0,029 | 0,027 | 1,5 | 1,5 | 0,153 | 0,617*** | 1 | 15 | 7,366x 10 ⁻⁶ **** | 57,5 x 10 ⁻⁶ | 254 x 10 ⁻⁶ | ∞ | 5,33 x 10 ⁻¹⁰ | 7,5 x 10 ⁻¹⁰ | 8,314 | 1473,15 |
| Fe-Mn-Al-Ni | 900°C–1225°C $r_a = r_b$ | | 1,60 x 10 ⁻⁶ | 0,028 | 0,028 | 0 | 1,5 | 1 | 0,139 | 0,617*** | 0,88 | 15** | 7,366x 10 ⁻⁶ **** | 54,6 x 10 ⁻⁶ | 327 x 10 ⁻⁶ | 327 x 10 ⁻⁶ | 5,33 x 10 ⁻¹⁰ **** | 7,5 x 10 ⁻¹⁰ **** | 8,314 | 1498,15 |
| | 900°C–1225°C $r_a \gg r_b$ | | 2,80 x 10 ⁻⁶ | 0,049 | 0,028 | 0,021 | 1,5 | 1,5 | 0,139 | 0,617*** | 0,88 | 15** | 7,366x 10 ⁻⁶ **** | 54,6 x 10 ⁻⁶ | 327 x 10 ⁻⁶ | ∞ | 5,33 x 10 ⁻¹⁰ **** | 7,5 x 10 ⁻¹⁰ **** | 8,314 | 1498,15 |
| Fe-Mn-Al-Ni-Ti | 900°C–1225°C $r_a = r_b$ | | 7,42 x 10 ⁻⁶ | 0,130 | 0,130 | 0 | 1,5 | 1 | 0,137 | 0,617*** | 0,86 | 15** | 7,366x 10 ⁻⁶ **** | 11,6 x 10 ⁻⁶ | 241 x 10 ⁻⁶ | 241 x 10 ⁻⁶ | 5,33 x 10 ⁻¹⁰ **** | 7,5 x 10 ⁻¹⁰ **** | 8,314 | 1498,15 |
| | 900°C–1225°C $r_a \gg r_b$ | | 9,04 x 10 ⁻⁶ | 0,158 | 0,130 | 0,028 | 1,5 | 1,5 | 0,137 | 0,617*** | 0,86 | 15** | 7,366x 10 ⁻⁶ **** | 11,6 x 10 ⁻⁶ | 241 x 10 ⁻⁶ | ∞ | 5,33 x 10 ⁻¹⁰ **** | 7,5 x 10 ⁻¹⁰ **** | 8,314 | 1498,15 |
| Fe-Mn-Al-Ni-Cr | 900°C–1225°C $r_a = r_b$ | | 2,56 x 10 ⁻⁶ | 0,045 | 0,045 | 0 | 1,5 | 1 | 0,143 | 0,617*** | 0,92 | 15** | 7,366x 10 ⁻⁶ **** | 35,3 x 10 ⁻⁶ | 332 x 10 ⁻⁶ | 332 x 10 ⁻⁶ | 5,33 x 10 ⁻¹⁰ **** | 7,5 x 10 ⁻¹⁰ **** | 8,314 | 1498,15 |
| | 900°C–1225°C $r_a \gg r_b$ | | 3,74 x 10 ⁻⁶ | 0,065 | 0,045 | 0,021 | 1,5 | 1,5 | 0,143 | 0,617*** | 0,92 | 15** | 7,366x 10 ⁻⁶ **** | 35,3 x 10 ⁻⁶ | 332 x 10 ⁻⁶ | ∞ | 5,33 x 10 ⁻¹⁰ **** | 7,5 x 10 ⁻¹⁰ **** | 8,314 | 1498,15 |

* Kusama, T. et al. Ultra-large single crystals by a normal grain growth. Nature communications 8, 354 (2017);

** Omori, T., Iwazako, H. & Kainuma, R. Abnormal grain growth induced by cyclic heat treatment in Fe-Mn-Al-Ni superelastic alloy. Materials & Design 101, 263–269 (2016);

*** Humphreys, F. J. & Hatherly, M. Recrystallization and related annealing phenomena. 2nd ed. (Elsevier, Amsterdam, Boston, 2004);

**** Omori, T. et al. Superelastic effect in polycrystalline ferrous alloys. Science (New York, N.Y.) 333, 68–71 (2011)

Tabelle A-1

Experimentelle und kalkulierte Wachstumsgeschwindigkeit der Körner für Cu-Al-Mn und Fe-Mn-Al-Ni-X (X = Ti, Cr) und zugehörige Parameter zur Kalkulation [180].

In der Reihe

Forschungsberichte
aus dem



Institut für Werkstofftechnik
Metallische Werkstoffe

U N I K A S S E L
der **V E R S I T Ä T**

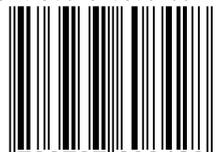
ist bisher erschienen:

| | |
|---------------------------|---|
| Stefan Jägg | Rissspitzennahe Eigenspannungen und Ermüdungsris- ausbreitung des Stahls S690QL1 bei unterschiedlichen Beanspruchungsmoden |
| Martin Kornmeier | Analyse von Abschreck- und Verformungseigenspan- nungen mittels Bohrloch- und Röntgenverfahren |
| Igor Altenberger | Mikrostrukturelle Untersuchung mechanisch randschicht- verfestigter Bereiche schwingend beanspruchter metalli- scher Werkstoffe |
| Gerd Zöltzer | Einfluss von Mikro- und Makro eigenspannungen auf das Deformationsverhalten bauteilähnlicher Proben |
| Ulf Noster | Zum Verformungsverhalten der Magnesiumbasislegie- rungen AZ31 und AZ91 bei zyklischen und quasistatischen Beanspruchungen im Temperaturbereich von 20-300°C |
| Jens Gibmeier | Zum Einfluss von Last- und Eigenspannungen auf die Ergebnisse instrumentierter Eindringhärteprüfungen |
| Juijerm Pathiphan | Fatigue behaviour and residual stress stability of deeprolled aluminium alloys AA5083 and AA6110 at elevated temperature |
| Martin Krauß | Zur thermischen Ermüdung der Magnesiumbasislegierung AZ31 und AZ91 |
| Enrique Garcia-Sobolevski | Residual Stress Analysis of Components with Real Ge- ometries Using the Incremental Hole Drilling Technique and a Differential Evaluation Method |

| | |
|-------------------|---|
| Ivan Nikitin | Zur Verbesserung des Ermüdungsverhaltens des austenitischen Stahls X5CrNi18-10 im Temperaturbereich 25-600°C durch mechanische Randschichtverfestigungsverfahren |
| Thorsten Manns | Analyse oberflächennaher Eigenspannungszustände mittels komplementärer Beugungsverfahren |
| Anis Cherif | Analyse und Beurteilung gekoppelter thermisch-mechanischer Prozesse zur Randschichtverfestigung |
| Thomas Stange | Positionsgenaue Herstellung einer Fügeverbindung aus Stahl- und Sphärogussvierkanthohlprofilen |
| Klaus Timmermann | Zur Schädigungsentwicklung bei der Korrosionsermüdung von Aluminiumbasislegierungen mit definierten fertigungsbedingten Randschichtzuständen |
| Arne Ellermann | Der Bauschingereffekt bei vergüteten, bainitischen und normalisierten Zuständen der Stähle 42CrMoS4 und 100Cr6 |
| Alexander Grüning | Thermo-mechanisch gekoppelte Experimente zur Beurteilung der Schädigungsentwicklung an Werkzeugen zur Warmumformung |
| Jens Röse | Untersuchung der anwendungstechnischen Eigenschaften des Formsprühens von wasserbasierten Trennstoffen in Abhängigkeit der Applikationstechnik für den Leichtmetall-Druckguss |
| Siegfried H. Wüst | Zum Temperaturwechselverhalten von Werkzeugstählen für das Druckgießen |
| Markus Lebsanft | Untersuchung des Wechselverformungsverhaltens von Werkzeugstählen bei isothermer und thermomechanischer Ermüdung im Temperaturbereich von RT bis 650 °C |
| Ralf Weber | Auslegungskonzept gegen Volumenversagen bei einsatzgehärteten Stirnrädern |
| Wolfgang Römer | Tragfähigkeitsberechnungen für Kehlnähte auf Grundlage experimentell gestützter Werkstoffmodellierung |
| David von Mirbach | Beitrag zur Ermittlung von Eigenspannungen nahe der Streckgrenze mittels mechanischer Prüfmethode |
| Kerstin Anten | Zum Verformungsverhalten der Magnesiumknetlegierung AZ31 unter homogener und inhomogener Belastung |

| | |
|---------------------|---|
| Andreas Nau | A Contribution to Enlarge the Application Limits of Residual Stress Analyses by the Hole-Drilling and the Ring-Core Method |
| Philipp Krooß | Einfluss elementarer Mechanismen auf das funktionale Ermüdungsverhalten von Formgedächtnislegierungen |
| Alexander Liehr | Beitrag zur randnahen Struktur- und Eigenspannungsanalyse in polykristallinen Werkstoffen mit energiedispersiven röntgenografischen Verfahren |
| Django Baunack | Induktives Stumpfschweißen metallischer Mischverbindungen |
| Florian Brenne | Selektives Laserschmelzen metallischer Materialien. Einfluss von Prozessparametern und Miniaturisierung auf Mikrostruktur und mechanisches Verhalten geometrisch komplexer Strukturen |
| Arnaud Magnier | Residual stress analysis in polymer materials using the hole drilling method – basic principles and applications |
| Saalfeld, Stephanie | Bewertung des Einflusses von integrierten Festwalzprozessen auf das Ermüdungsverhalten unter komplexen Bedingungen |
| Koopmann, Julian | Multimaterialdruck von integrierten elektrischen Strukturen mittels selektivem Laserschmelzen |
| Vollmer, Malte | Thermische Prozessierung & funktionale Charakterisierung von Fe-Mn-Al-Ni-basierten Formgedächtnislegierungen |

ISBN 978-3-7376-0842-8



9 783737 608428 >